UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 19 '61

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
Marburg/Lahn

JOACHIM STAUFF
Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 175 | März 1961 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Auerbach, R. (Berlin), Alfred Kuhn (1895–1960) 1

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Srauff, J und *R. Jaenicke*, Die Konfiguration eines disulfidbrückenfreien Proteins. Verhalten des oxydierten und reduzierten carboxymethylierten Rinderserumalbumins (mit 9 Abbildungen und 3 Tabellen) 1

From the Institute of General Chemistry, Department of Technical Physics, Warszawa 27 (Poland) and the Synthetic Fibres Factory, Physico-Chemical Laboratory, Gorzów Wlkp. (Poland)

Ziabicki, Andrzej, Mechanical Aspects of Fibre Spinning Process in Molten Polymers. Part III: Tensile Force and Stress (with 16 figures in 19 details and 2 tables) 14

From Department of Physics, Faculty of Science, Kyushu University, and Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Yamafuji, Kaoru and *Yōichi Ishida*, Note on the Dielectric Relaxation Distribution Function in High Polymers (with 2 figures) 27

From the Fine Particles Research Section, Armour Research Foundation, Chicago, Illinois (USA)

Rosinski, J. and *C. Nagamoto*, Particle Trajectories and Adherence to Cylindrical Sticky Surfaces (with 4 figures in 6 details and 2 tables) 29

From the Laboratory of Soils and Fertilizers, Agricultural State University, Wageningen (Netherlands)

Bolt, G. H., The Pressure Filtrate of Colloidal Suspensions. I. Theoretical Considerations (with 6 figures and 1 table) 33

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka (Japan)

Tyuzyo, Kioshi, On the Relation between Viscosity and Critical Micelle Concentration of Detergent Solutions. IV. Viscosity and Diffusion of Ionic Detergent Solutions (with 16 figures and 7 tables) 40

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prakash, Sheo and *Satya Prakash*, Decolourisation of Brilliant Green Under Ultrasonic Radiations (with 2 figures and 6 tables) 50

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 64 Abbildungen in 71 Einzeldarstellungen und 27 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prasad, Rameshwar and *Arun K. Dey*, Conductometric Studies on the Precipitation of Thorium Hydroxide. Part II: Effect of Age on the Conductance of the Systems Containing the Precipitated Hydroxide (with 6 figures) 53

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Prakash, Satya and *Alakh Dhari Pandey*, The Influence of Ultrasonic Waves on Manganese Dioxide Sol (with 5 tables) 56

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

Lampe, G. R., Über die Kristallisation von aus der Gasphase kondensierten Schichten aus CH_2-Kettenmolekeln (mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen) 59

From the Shinagawa Plant, Sankyo Co., Ltd., Shinagawa, Tokyo (Japan)

Nakajima, Eiichi, The Effect of Temperature on Sedimentation Volume of Glass Beads in Various Liquids (with 1 figure and 1 table) 60

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Hanai, Tetsuya, A Remark on the "Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization" 61

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Weiss, A., Bemerkungen zur Arbeit „Neue Ergebnisse über die innerkristalline Quellung" . . 62

Tagungsberichte

Sata, Naoyasu (Osaka/Japan), Bericht über die XV. Japanische Kolloid-Tagung (Hauptthema: Kolloide in der Industrie) vom 15.–17. Oktober 1960 in Yokohama 62

Patentberichte

Waeser, Bruno (Elmshorn b. Hamburg), DBP/DAS über Flüssigkeits-Filter und Zentrifugen aus den letzten 10 Jahren unter besonderer Berücksichtigung der Feinsttrennung 64

Buchbesprechungen 68

Zur Besprechung eingegangene Bücher 72

Referate 72

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1. W. Jost-Göttingen, **Diffusion.** Methoden der Messung und Auswertung. X, 177 Seiten mit 57 Abb. und 19 Tab. 1957. Kart. DM 25,—

Band 2. H. Röck-Trostberg/Obb., **Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.** VIII, 169 Seiten mit 114 Abb. und 33 Tab. 1957. Kart. DM 24,—

Band 3. E. F. Greene und J. P. Toennies-Providence, R. I., **Chemische Reaktionen in Stoßwellen.** Übersetzt von H.-G. Wagner-Göttingen. XV, 202 Seiten mit 85 Abb. und 15 Tab. 1959. Kart. DM 25,—

Band 4. B. Honigmann-Ludwigshafen, **Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen.** XII, 161 Seiten mit 79 Abb. und 12 Tab. 1958. Kart. DM 26,—

Band 5. H. Röck-Trostberg/Obb., **Destillation im Laboratorium.** Extraktive und azeotrope Destillation. XIII, 164 Seiten mit 65 Abb. und 24 Tab. 1960. Kart. DM 26,—

Band 6. Z. G. Szabó-Szeged, **Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen.** XII, 239 Seiten mit 15 Abb. und 53 Tab. 1961. Kart. DM 40,—

Die Sammlung wird fortgesetzt.

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Physik-Verlages, Mosbach/Baden,** bei. Wir bitten um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 175 | März 1961 | Heft 1

Alfred Kuhn (1895—1960)

Vor etwa 40 Jahren wurde ich mit Kuhn *in* Wolfgang Ostwalds *Laboratorium am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig bekannt. Er arbeitete bereits an seiner Dissertation über Quellung von Gelatine, während ich noch im Anfängerpraktikum tätig war. Der gute Kontakt im Kreise dieses Institutes brachte uns jedoch bald in engere Berührung. Während* Ostwald *seine „Welt der vernachlässigten Dimensionen" (12. Auflage, Dresden und Leipzig 1944) oft mehr intuitiv als physikalisch einwandfrei aufbaute, war* Kuhn *vom ersten Tage an der kritische Geist in unseren Reihen. Die „halbquantitativen" Arbeiten unseres Lehrers und vieler seiner Schüler waren für ihn oft Anlaß zu freudigen und lebhaften Debatten. „O Ostwald Wo., o Ostwald Wo., o lerne integrieren . . ." dichtete er damals auf die Melodie „O Tannenbaum" anläßlich einer Instituts-Weihnachtsfeier. 1921–1926 war er Assistent am Institut, zunächst bei* Wo. Ostwald, *dann bei* Le Blanc. *Als solcher betreute er das kolloidchemische und das physikalisch-chemische Praktikum. Aus dieser Zeit stammen auch die ersten Veröffentlichungen, u. a. ein Repetitorium und ein „Wörterbuch der Kolloidchemie" (Dresden und Leipzig 1932) sowie eine Anzahl Arbeiten für die Kolloid-Zeitschrift und ihre Beihefte. Dann trennten sich unsere Wege. Er trat 1927 in die Firma Madaus – damals in Radebeul – ein, ich ging nach Berlin. Der Kontakt blieb jedoch aufrechterhalten durch Briefwechsel, gelegentliches Treffen auf Kongressen und durch das von ihm herausgegebene „Kolloidchemische Taschenbuch", welches jetzt in 5. Auflage vorliegt (Leipzig 1960).* Kuhns *neues Arbeitsfeld bei Madaus, das ihn nacheinander in Laboratorien, im Betrieb (u. a. Penicillinherstellung) und auf literarischem Gebiet in Anspruch nahm, fand seinen Niederschlag in einer Anzahl Patente und in etwa weiteren 50 Veröffentlichungen vorwiegend pharmazeutisch-chemischen Inhaltes. Nach dem Kriege trafen wir uns wiederholt in Geisenheim und an seiner letzten Arbeitsstätte bei Köln. Er war geistig noch immer jung geblieben, lebhaft und vielseitig interessiert, dabei immer kritisch. Ihn reizte das Neue, der Fortschritt, die Sensation, ohne dabei einem Zivilisationssnobismus anheimzufallen. Im Gegenteil, er schrieb mir in einem seiner letzten Briefe: „Ich habe mir immer vorgestellt, daß die Schutthalden unserer Zivilisation die existentiell gewordene Entropie darstellen. Das Absterben einer Zivilisationsperiode würde dann das Maximum der Entropie bedeuten bzw. den wahrscheinlichsten Zustand dieses Systems."*

R. Auerbach (Berlin)

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Die Konfiguration eines disulfidbrückenfreien Proteins

Verhalten des oxydierten und reduzierten carboxymethylierten Rinderserumalbumins*)

Von J. Stauff und R. Jaenicke

Mit 9 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 1. Dezember 1960)

Einleitung

Synthetische Polyaminosäuren besitzen die Fähigkeit, sich in wäßriger Lösung von selbst zu einer spiraligen Anordnung (α-Helix) aufzurollen, sofern sie nicht durch die expandierende Wirkung etwa vorhandener Ladungen daran gehindert werden (1). Im geladenen Zustand bilden sie dagegen statistisch ungeordnete, mehr oder weniger gestreckte Knäuel, wie von *Doty*, *Katchalsky* u. a. (1 b, 2) durch Untersuchungen ihres Viskositätsverhaltens, ihrer optischen Drehung und vor allem ihrer Rotationsdispersion festgestellt werden konnte. Beide Zustände sind bekanntlich reversibel ineinander umwandelbar.

*) *Abkürzungen:*

RSA Rinderserumalbumin

RSA_{ox} oxydiertes Rinderserumalbumin

RSA_{rc} reduziertes, carboxymethyliertes Rinderserumalbumin.

Da es nahe liegt, hieraus auf ein ähnliches Verhalten der Peptidketten nativer Proteine zu schließen, sollte angenommen werden können, die Ausbildung der Helix müsse auch hier eine zwangsläufige Folge der Konstitution des Moleküls sein, also der peptidartigen Verknüpfung der Aminosäuren, ungeachtet der Natur ihrer Seitenketten und ungeachtet ihrer Reihenfolge in der Kette. Günstige Bedingungen im Lösungsmittel vorausgesetzt, sollte sich die Helix als thermodynamischer Gleichgewichtszustand von selbst einstellen.

Dies würde aber bedeuten, daß den in Proteinen immer vorhandenen intramolekularen Disulfidbrücken nur die Rolle einer Sicherung der an sich freiwillig aufgerollten Peptidketten zukommt, die diese an der Entfaltung hindert, wenn äußere oder innere Einflüsse (z. B. Temperaturerhöhung) sie dazu veranlassen.

Ob dieses Bild richtig ist, sollte sich am Verhalten von Peptidketten prüfen lassen, die denen der nativen Proteinmoleküle entsprechen und die keine hindernden Disulfidbrücken enthalten [z. B. an der Bakterien-Amylase (3)].

Zur Gewinnung derartiger Modellsubstanzen bieten sich die Möglichkeiten der oxydativen und reduktiven Spaltung der Disulfidbrücken eines Proteins an, wobei zweckmäßigerweise ein solches gewählt wird, bei dem nur eine einzige Peptidkette im Molekül zu vermuten ist. Da reduzierte Proteine zu empfindlich gegen Oxydationseinflüsse sind, müssen die SH-Gruppen durch Blockierung mit Jodacetat oder Jodacetamid geschützt werden.

Als Methode zur Bestimmung der Konfiguration der Peptidketten in Lösung stehen im Augenblick nur die Untersuchung der optischen Drehung und ihrer Wellenlängenabhängigkeit, entsprechend den Arbeiten von *Moffit* (4), *Doty* (5) usw., zur Verfügung, die jedoch einer Ergänzung durch Bestimmung des Viskositäts- und Sedimentationsverhaltens bedürfen.

Nun sind auf diese Weise bereits eine Reihe von Proteinen untersucht worden, deren Disulfidbrücken oxydativ und reduktiv gesprengt worden waren [*Harrington* und *Schellmann* (6), *Schellmann* (7), *Harrington* und *Sela* (8), *Jirgensons* und *Ikenaka* (9)]; ebenso ist von *Markus* und *Karush* (10) die optische Drehung des RSA bei der Reduktion der Disulfidgruppen gemessen worden. Bei menschlichem Serumalbumin und Ribonuclease wurde sowohl bei der oxydierten wie reduzierten Form gefunden, daß die Peptidkette in Lösung mittlerer Ionenstärke und schwacher Alkalinität (p_H 7,6–8) die Eigenschaften eines ungeordneten Knäuels besitzt, wobei 8 M Harnstoff an diesem Zustand praktisch nichts ändert, LiBr allerdings eine Bildung periodischer Strukturen hervorzurufen scheint. *Jirgensons* und *Ikenaka* (9) konnten Eigenschaften nachweisen, wie sie einem fadenförmigen Polyelektrolyten zukommen. Im Gegensatz dazu glaubten *Markus* und *Karush* (10) auf Grund der von ihnen beobachteten Abnahme der Linksdrehung des RSA nach der Reduktion der SS-Gruppen auf eine Zunahme der Helixanteile schließen zu sollen. *Turner* und Mitarb. (11) konnten allerdings diese Vorstellung durch die Beobachtung abschwächen, daß auch die Linksdrehung des Cystins bei der Reduktion zu Cystein abnimmt, somit könnte auch die Beobachtung von *Markus* und *Karush* darauf zurückzuführen sein. Nach den neueren Ergebnissen von *Harrington* und *Sela* (8) und von *Jirgensons* (9) kann das jedoch nicht die alleinige Ursache sein.

Trotz der bereits vorliegenden Ergebnisse scheint die eingangs gestellte Frage nach der Konfiguration der (SS-freien) Peptidkette in Lösung noch nicht eindeutig beantwortet zu sein, weil bei den erwähnten Messungen die äußeren Bedingungen der Lösung (p_H, Ionenstärke) zwar günstig (hohe Ionenstärke) gewählt, doch insgesamt nicht variiert worden sind. Das ist insofern von Bedeutung, als eine Aufrollung zu Spiralstrukturen möglicherweise erst bei geringster Nettoladung eintreten könnte. Aus diesem Grunde wurden erneut Messungen der optischen Drehung, der Rotationsdispersion, der Viskosität, der Sedimentation und der Diffusion von oxydiertem und reduziertem carboxymethyliertem RSA bei verschiedenen p_H-Werten und Ionenstärken vorgenommen, die im folgenden mitgeteilt werden.

Obwohl die vorsichtige Oxydation des RSA mit Perameisensäure bei 0° (nach der Methode von *Sanger-Hirs*, loc. cit.) Tryptophan angreift, wurde vornehmlich das oxydierte RSA als Modell gewählt, da das reduzierte und carboxymethylierte Produkt im Bereich unterhalb p_H 6 zu schlecht löslich ist. Um aber den Einfluß der Ladung zu studieren, muß die Untersuchung in einem möglichst weiten p_H-Bereich vorgenommen werden können. Die Veränderung der zwei im RSA vorhandenen Indolgruppen des Tryptophans sollte zudem für die aufgeworfene Frage ohne Bedeutung sein.

Die *Stein*- und *Moore*-Analyse des RSA_{ox} (ausgeführt von Prof. Dr. *Brenner*, Basel) ergibt für Cysteinsäure einen Wert von 5,07 $\pm$ 0,10 μMol (theoretisch 5,13, entsprechend 17 S-S-Gruppen und 0,67 S-H-Gruppen).

Tryptophan und Methionin erweisen sich als teilweise oxydiert. Im übrigen resultiert für die Daten sämtlicher anderen Aminosäuren ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von *Šorm* (37) angegebenen Daten.

Um in dieser Beziehung jedoch ganz sicher zu gehen, wurden die charakteristischen Verhaltensweisen auch beim S-Carboxymethyl-RSA untersucht.

Experimenteller Teil

Die Reduktion des nativen RSA wird in 8 M Harnstoff vorgenommen, dessen Einfluß auf die Struktur des Proteinmoleküls als hinreichend bekannt angesehen werden kann. Die Oxydation erfolgt in 98–100% Ameisensäure, läßt also ebenfalls eine vom Reaktionsmedium her bedingte Veränderung des Proteinmoleküls erwarten, die zunächst untersucht werden mußte, um auf dieser Basis die Beeinflussung der molekularen Struktur durch die Oxydation exakt beurteilen zu können. Wie die Sedimentationsanalyse in der Ultrazentrifuge für das native RSA im Vergleich zu dem bei 0° C mit Ameisensäure behandelten ergibt (Tab. 1), scheint eine derartige Änderung der Moleküleigenschaften in Übereinstimmung mit analogen Untersuchungen von *Steinrauf* und *Dandliker* (12) an RSA in Eisessig jedenfalls reversibel zu sein: Nach vollständiger Entfernung der Ameisensäure durch Dialyse gegen Wasser resp. Phosphatpuffer resultieren (nach Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von Sedimentationskonstante s und Diffusionskonstante D und Reduktion auf Standardbasis) im Bereich der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte für s, D und das partielle spezifische Volumen V_p.

Mit dieser Ausschließung irreversibler Strukturveränderungen des Moleküls ist selbstverständlich kein Einwand gegen eine Aufweitung des Moleküls im Reaktionsmedium gegeben, da ohne sie die vollständige Oxydation aller Sulfhydrylgruppen kaum möglich sein sollte [vgl. den Reduktionsvorgang mit $NaBH_4$ (13)].

Darstellung des RSA_{ox} und RSA_{rc}

Die Oxydation des RSA konnte sich weitgehend der von *Sanger* (14) und *Hirs* (15) ausgearbeiteten Oxydationsmethode mit Perameisensäure bedienen. 200 mg Protein werden in möglichst wenig (5–10 ml) 98 bis 100% Ameisensäure gelöst und bei 0° C unter Rühren tropfenweise mit Perameisensäure versetzt, die durch 2 h Stehen bei Zimmertemperatur und anschließendes Abkühlen auf 0° C aus 9,5 ml 98–100% HCOOH und 0,5 ml 30% H_2O_2 hergestellt wurde. Nach Verschwinden der intermediären Rotfärbung der Reaktionslösung läßt man bei 0° C ca. 2 h ausreagieren, gibt dann 200 ml Wasser von 0° C zu, dialysiert bei 0° C gegen Wasser und fällt schließlich mit 0,05 n NaOH im isoelektrischen Bereich zwischen p_H 4,15 und 4,25 aus. Die nahezu quantitative Fällung[1]) wird abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gründlich aufgeschlämmt und – nach Zugabe von wenigen Tropfen 25% Triäthylamin zur wäßrigen Aufschlämmung – vollständig in Lösung gebracht und lyophilisiert. Zur Entfernung der letzten Anteile Formiat im Falle der Untersuchung bei $\mu < 0{,}1$ muß die Lösung bei 0° C der Elektrodialyse unterworfen werden. Bei Leitfähigkeitswerten nahe dem des zur Dialyse verwendeten Wassers tritt vollständige Ausfällung des RSA_{ox} ein, das für Versuche bei Ionenstärken > 0,01 als genügend elektrolytfrei angesehen werden kann; nur für den Fall $\mu \simeq 0$ müssen die Operationen der Elektrodialyse mehrfach wiederholt werden und dabei nach der letzten Wiederauflösung des Niederschlages der gedrosselte Strom unterbrochen werden, sobald die erste Abscheidung an den Dialysator-Membranen auftritt.

Die Darstellung des S-carboxymethylierten RSA konnte sich auf die Angaben von *Katchalsky, Benjamin* und *Gross* (16) und *Sela, White* und *Anfinsen* (17) stützen.

Die Reaktionsbedingungen wurden dabei nur insofern abgeändert, als die Carboxymethylierung erst nach 4–5stündiger Reaktionszeit abgeschlossen ist. Der p_H-Wert konnte ohne merkbaren Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes zwischen 8,0 und 8,7 variieren.

Die Löslichkeit des RSA_{rc} ist gegenüber der des RSA_{ox} geringer, so daß bei der Lösung des Aceton/HCl-gefällten Produktes der p_H-Wert etwa 9 betragen muß. Die lyophilisierte Substanz läßt sich unter p_H 6,5 nicht in Lösung bringen. Aus der Lösung tritt unterhalb p_H 6 Ausfällung ein, während im Falle des RSA_{ox} die Fällung erst in unmittelbarer Nähe des IP erfolgt. Damit ist die Variationsbreite des p_H für das S-carboxymethylierte Protein wesentlich eingeschränkt.

Bei den hier mitgeteilten Untersuchungen wurde RSA, trocken, „reinst" von den Behring-Werken, Marburg/Lahn, (Op. Nr. 4758) zu Grunde gelegt. Daneben fanden nur Reagentien höchster Provenienz Verwendung.

Zur Kennzeichnung der gewonnenen Produkte war für die vorliegende Fragestellung nur von Bedeutung, die Unversehrtheit der Peptidkette und die vollständige Spaltung der Disulfidbrücken zu prüfen. Für das erste Kriterium erweist sich die Sedimentationsanalyse in der Ultrazentrifuge als geeignet, auf die weiter unten näher eingegangen wird; für das zweite die Bestimmung der nach der Oxydation bzw. Reduktion und Carboxymethylierung eventuell noch vorhandenen Disulfidbrücken. Da sich diese nach *Stauff* und *Duden* (13) beim nativen RSA leicht mit $NaBH_4$ bei 58° C zu SH-Gruppen reduzieren lassen, die anschließend ampèrometrisch nach *Benesch* et al. (18) oder spektralphotometrisch nach *Boyer* (19) bestimmt werden können. wurde die Methode der SH-Gruppenbestimmung auch für die Prüfung des oxydierten und S-carboxymethylierten Produktes verwendet. Es ließen sich in beiden Fällen keine Disulfidgruppen mehr nachweisen.

Papierelektrophorese und Chromatographie konnten auf Grund starker Adsorptionseffekte resp. Lösungsmittel-Schwierigkeiten nur bedingt als Kriterien herangezogen werden.

Untersuchungsmethoden

Zur Bestimmung der Molekülgröße diente die Ermittlung von s und D, resp. δ [*Archibald*-Parameter (20)] in der Ultrazentrifuge. Die entsprechenden Versuche wurden in einer Spinco-Ultrazentrifuge Modell E mit *Philpot-Svensson*-Optik und einem dünnen Draht (0,08 mm ⌀) als Diaphragma ausgeführt. Die optischen Konstanten wurden mit Hilfe eines prismatischen Fensters als konstantem Gradienten bestimmt (21).

Als Zellen fanden Verwendung: Kel-F Normalzelle 4°, Zelldicke 12 mm; Filled-Epon Überschichtungszelle (Kapillartyp) 3°, Zelldicke 12 mm.

Die Brechungsindex-Differenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel wurden in einem Differential-Refraktometer analog dem von Brice-Phoenix mit auf 6 Stellen reproduzierbarer Angabe gemessen; das partielle spezifische Volumen V_p pyknometrisch und mit Hilfe der „magnetic float"-Methode (22). Die notwendigen Konzentrationsbestimmungen wurden außer

[1]) In der überstehenden Lösung läßt sich mit Trichloressigsäure bzw. Biuret kein Protein-Nachweis mehr führen, woraus zugleich auf die vollständige Umsetzung des unter den vorliegenden Bedingungen löslichen nativen RSA geschlossen werden kann.

mit der Biuret-Methode durch Trockenwägung bis zur Gewichtskonstanz bei 106° C und unter Zugrundelegung des Brechungsinkrementes $\frac{\Delta n_0}{c} = 0{,}185 \pm 0{,}001$ durch Bestimmung von Δn_0 vorgenommen[2]).

Als zweite Möglichkeit zur Molekulargewichtsbestimmung wurde die Lichtstreuung herangezogen, die als Relativmethode mit RSA als Standard angewandt wurde. Die zugrundeliegende Apparatur findet sich an anderer Stelle (23) ausführlicher beschrieben.

Zur Untersuchung der Molekülgestalt und deren Abhängigkeit von den äußeren Parametern des Lösungsmilieus wurde neben dem aus der Sedimentationsanalyse folgenden Reibungskoeffizienten vor allem die Viskosität herangezogen. Da hierbei nur die spezifische Viskosität von Bedeutung ist und Dichte- und Oberflächenspannungs-Korrekturen unter 1% lagen, konnte das einfache *Ostwald*-Viskosimeter vom *Jones-Veazey*-Typ mit parallaxefreier Ablesung zugrunde gelegt werden (Kapillardurchmesser 0,52 mm; Zeitfehler 0,1%).

Tabelle 1

Vergleich des nativen mit ameisensäure-behandeltem RSA. Lösungsmittel: Phosphatpuffer p_H 7,0. $\mu = 0{,}1$. 20° C

	$s_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$	V_p	M	f/f_0
RSA_{nativ}	4.49 ± 0.02	6.29 ± 0,05	0,734 ± 0,002	65400 ± 1000	1,27 ± 0,01
$RSA_{[HCOOH]}$	4,44	6,19	0,730	64200	1,29

Zur Untersuchung der molekularen Struktur wurde die optische Drehung und deren Dispersion gemessen. Dazu wurde einerseits ein Halbschattenpolarimeter nach *Lippich* von Schmidt & Haensch mit 0,01° Direktablesung (0,002° schätzbar) verwendet, das bei Na-D (589 mμ) zu messen gestattet. Zur Messung der Rotationsdispersion wurde das lichtelektrische Präzisionspolarimeter 0,005° von Zeiss herangezogen, das bei Berücksichtigung der Teilkreisasymmetrie und exakter Nullpunktsbestimmung die Drehung bei 578, 546, 436, 405 und 365 mμ auf 0,002° zu bestimmen erlaubt[3]).

Abschließend bleiben als apparative Hilfsmittel zu erwähnen: Zur p_H-Messung: Präzisions-p_H-Meter (Type p_H 35) von *Knick* (± 0,01 p_H) mit Einstab-Meßkette (Type 402-s) von *Ingold*. Zur SH-Gruppenbestimmung: Sargent-mA-Schreiber Modell XXI mit gekoppelter Metrohm-Kolbenbürette und rotierender Pt-Elektrode (13) und für die Aufnahme der Spektren: Zeiss-Spektralphotometer PMQ II.

Experimentelle Ergebnisse

Molekulargewicht

Zur Ermittlung des Molekulargewichts und zu dessen Vergleich mit den Daten des nativen Moleküls mußte außer dem Einfluß der Konzentration auch die Abhängigkeit der das Molekulargewicht bestimmenden Größen von den äußeren Parametern des Lösungsmilieus, d. h. in erste Linie von Ionenstärke und p_H, berücksichtigt werden. Es konnte also nicht genügen, die molekularen Eigenschaften im Bereich des IP den in Tab. 1 zusammengefaßten Daten gegenüberzustellen, sondern es mußte das Verhalten im gesamten sinnvoll meßbaren p_H- und μ-Bereich untersucht werden, um mögliche Assoziationseffekte usw. ausschließen zu können und zugleich auf dem Wege über den Reibungskoeffizienten eine das Viskositätsverhalten ergänzende Aussage über die Molekülgestalt zu gewinnen.

Der p_H-Wert ließ sich dabei für RSA_{ox} ohne Schwierigkeit zwischen p_H 5,3 und 10 variieren; unterhalb p_H 5,3 tritt Opaleszenz auf, und das Maximum im Schlieren-Diagramm spaltet auf. Für den Fall des RSA_{rc} wurde nur für p_H 7 und 9 ($\mu \simeq 0{,}2$) geprüft, ob mit RSA_{ox} übereinstimmendes Verhalten resultiert. Der Parameter der Ionenstärke, der erfahrungsgemäß oberhalb eines kritischen Bereiches keinen Einfluß auf s und D ausübt, darf im vorliegenden Fall einen Wert von $\mu = 0{,}1$ nicht unterschreiten, da unterhalb dieses Grenzwertes die Sedimentation durch den primären Ladungseffekt stark behindert wird. was auf intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen sein dürfte, die bei der hohen Ladungsdichte des oxydierten und s-carboxymethylierten Proteins druch Ionenstärken unterhalb $\mu = 0{,}1$ nicht hinreichend abgeschirmt werden.

Da bei allen Versuchen Wasser als Lösungsmittel diente und überdies auf Grund des zumeist angewandten Überschichtungsverfahrens nur bei mittleren Umdrehungsfrequenzen (< 30000 UpM) gearbeitet wurde, kann bei der Berechnung von s die Kompressibilitäts-Korrektur und der Verdünnungseffekt unberücksichtigt bleiben und die log r/t-Auftragung (r = Abstand vom Rotationszentrum, t = Zeit) zugrundegelegt werden, die am einfachsten das Gewicht der einzelnen Meßpunkte zu erkennen gestattet.

Die Bestimmung von D erfolgte mit Hilfe der Maximalgradienten-Methode (24) und der Flächenmethode, die bei Extrapolation der aus der Flächenmethode gewonnenen D auf die wahre Nullzeit sehr gut übereinstimmende Werte liefern.

Die gewonnenen s und D wurden auf Standardbasis reduziert; die Extrapolation auf die Konzentra-

[2]) $\frac{\Delta n_0}{c}$ erweist sich für RSA, RSA_{ox} und RSA_{rc} als identisch.

Bei sehr kleinen Konzentrationen (< 0,03%) treten Abweichungen von dem angegebenen Wert auf, indem hier eine Abnahme bis auf $\frac{\Delta n_0}{c} \approx 0{,}155$ beobachtet wird.

[3]) Der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, sei auch an dieser Stelle für die Möglichkeit, diese Messungen im Gastlaboratorium des Werkes auszuführen, gedankt.

Tabelle 2
Sedimentationsanalyse von RSA_{ox} und RSA_{rc}, 20° C *)

	pH	μ	$s_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$	$\frac{s}{D} \cdot 10^7$	V_p	$f_s/\eta_0 \cdot 10^6$	$f_D/\eta_0 \cdot 10^6$	M
RSA_{ox}	5,25	0,30	11,26	12,86	8,76	0,690	3,06	3,14	70000 ± 2000
	6,00	0,30	5,90	6,54	9,02	0,690	5,83	6,18	72000
	7,00	0,30	4,44	4,85	9,15	0,694	7,75	8,33	73100
	8,35	0,30	3,80	4,31	8,82	0,697	9,05	9,39	70400
	10,00	0,30	3,26	4,07	8,01	0,693	10,55	9,55	64000
	7,00	0,02	~ 2,50	~ 6,75	(3,70)	0,694			(30000)
	7,00	0,30	4,44	4,85	9,15	0,694	7,75	8,33	73100
	9,00	0				0,660			
	9,00	0,02	2,15	4,47	(4,81)	0,640			(32500)
	9,00	0,06	3,20	4,40	(7,27)	0,648			(50200)
	9,00	0,10	3,87	4,08	9,47	0,658			67400
	9,00	0,30	3,59	4,05	8,87	0,695	9,57	9,97	70000
RSA_{rc}	7,00	0,20	4,96	~ 5,58	8,89	0,694	6,97	6,97	71000

*) Der maximale Fehler für s_0 beträgt 1%; für D_0: 1,8%; für V_p: 0,3%.

tion Null wurde mit jeweils 4 Einzelmessungen im Bereich zwischen 0,05 und 0,8% graphisch vorgenommen.

Alle Änderungen der äußeren Parameter wurden auch in ihrem Einfluß auf das partielle spezifische Volumen V_p untersucht, das sich im Bereich der Fehlergrenzen (± 0,002) als konzentrations- und pH-unabhängig erweist, während es durch die Ionenstärke beeinflußt wird.

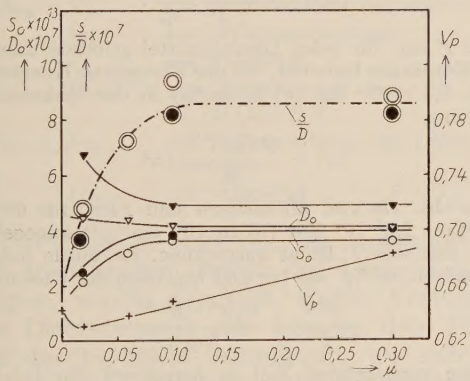


Abb. 1. s_0, D_0, $\frac{s}{D}$ und V_p von RSA_{ox} als Funktion der Ionenstärke μ (20° C) (V_p-Ordinate rechts)
▼ ● pH 7, ▽ ○ pH 9, + pH 9,4

Die quantitativen Ergebnisse finden sich in Fig. 1 und 2 sowie in Tab. 2 zusammengefaßt. Daraus ergibt sich insgesamt, daß die Sprengung der Disulfidbrücken im nativen RSA neben der trivialen Änderung der Ladungsverhältnisse nur zu Änderungen in der Molekülgestalt oder Struktur Anlaß gibt, während die Molekülgröße unverändert bleibt [4]).

[4]) Die Erhöhung des Molekulargewichts durch die Aufnahme von ~ 29 · 3 (Cystin, Cystein) und 4 · 1 (Methionin) Sauerstoffatomen resp. CH_2—COO-Resten entsprechend einem Molekulargewichtsanteil am RSA von 2–3% liegt an der Grenze des maximalen Fehlers und verursacht möglicherweise die gegenüber RSA etwas erhöhten Werte für M.

Zur Beurteilung der Frage der Monodispersität des RSA_{ox} wurde die *Archibald*-Methode und die Zweipunktmethode (2 PM) (21) zugrunde gelegt, die allerdings beide nur mit Einschränkung als hinreichend angesehen werden können, da im Falle der *Archibald*-

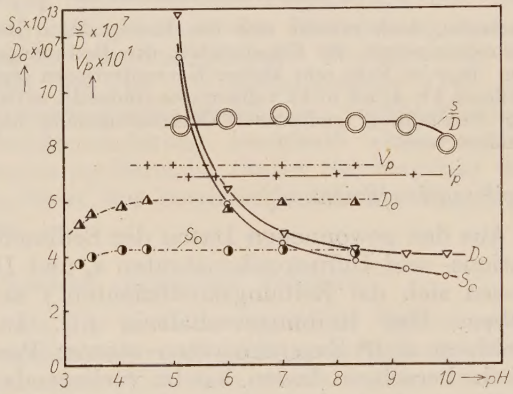


Abb. 2. s_0, D_0, $\frac{s}{D}$ und V_p von RSA und RSA_{ox} als Funktion des pH (20° C) $\mu = 0{,}30$.
——— RSA_{ox}; –·–·– RSA

Methode die schwierige Lokalisierbarkeit des wahren Meniskus resp. Bodens (25) ein nicht unbeträchtliches Moment der Unsicherheit mit sich bringt, während die 2 PM durch das Problem der Position der theoretischen Gradientenkurve im photographischen Schlierenbild in ihrer Aussage wesentlich beschränkt ist. Immerhin kann die resultierende Vergleichbarkeit der δ-Werte für Meniskus und Boden

$$\delta_M = 1{,}56 \pm 0{,}09$$
$$\delta_B = 1{,}49 \pm 0{,}07\,,$$

entsprechend

$$M_M = 70000 \pm 4000$$
$$M_B = 67000 \pm 3000\,,$$

sowie die Übereinstimmung des Quotienten $\langle s/D \rangle$ für die beiden (durch den maximalen Gradienten und die Basislinie definierten) Hälften der Gradientenkurve

$$\langle s/D \rangle_{\rightarrow} = (8{,}29 \pm 0{,}14) \cdot 10^{-7}$$
$$\langle s/D \rangle_{\leftarrow} = (8{,}41 \pm 0{,}12) \cdot 10^{-7},$$

entsprechend

$$M_{\rightarrow} = 65100 \pm 1200$$
$$M_{\leftarrow} = 66000 \pm 1000$$

als Hinweis auf die Monodispersität des RSA_{ox} angesehen werden[5]).

Es ergibt sich also zusammenfassend, daß das Molekül des RSA aus einer einzigen Peptidkette aufgebaut ist (26), die bei der Oxydation bzw. Reduktion und Carboxymethylierung im Bereich der Meßfehler keine Änderung bzgl. des Molekulargewichts erfährt (vgl. Fußnote 4 S. 5).

Die dargestellte Sedimentationsanalyse wurde durch Lichtstreuungsmessungen ergänzt, deren Resultat nicht in Widerspruch zu den zuvor mitgeteilten Ergebnissen steht; in Analogie zum Verhalten von Polyelektrolyten (27) (vgl. die Messungen von $[\eta]$) resultiert nur bei Anwendung hoher Ionenstärke ($\mu > 0{,}1$) resp. in der Nähe des IP annähernde Linearität des $\frac{Hc}{\tau} \Big/ c$-Verlaufes, doch erweist sich die Extrapolation insbesondere wegen der Schwierigkeit der Bestimmung von $\Delta n_0/c$ im Falle sehr kleiner Konzentrationen (vgl. Fußnote 2 S. 4) als nicht vollkommen eindeutig, so daß die Feststellung qualitativer Übereinstimmung hier genügen muß.

Reibungskoeffizient

Aus den gewonnenen Daten der Sedimentations- und Diffusionskonstanten s_0 und D_0 lassen sich die Reibungskoeffizienten f angeben. Das Reibungsverhältnis f/f_0, aus welchem sich Exzentrizitäten starrer Partikeln berechnen lassen, hat im vorliegenden Fall keine Bedeutung, da das im nachfolgenden beschriebene Verhalten, wie auch die bekannten bereits erwähnten Meßergebnisse eher einen flexiblen Knäuel als ein starres Ellipsoid oder dergl. als Strukturtyp erwarten lassen. Es sind daher in der Tabelle 2 die Werte für f/η_0 aufgeführt, wie sie sich aus s_0 und D_0 in bekannter Weise berechnen lassen. Die Angaben beschränken sich auf die Ergebnisse, die bei der Ionenstärke 0,3 jedoch bei verschiedenen p_H gewonnen worden sind, da in den anderen Fällen der Einfluß der intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkung nicht übersehbar ist. Trotz der hohen Ionenstärke nehmen die Werte mit fallendem p_H noch stark ab, ein Effekt, der bei starren Partikeln im untersuchten p_H-Bereich nicht erklärbar wäre.

Mit Hilfe der Theorie des Fadenknäuels läßt sich diese p_H-Abhängigkeit deuten: Die Ausdehnung des Knäuels, der bei hohem p_H am stärksten aufgeladen ist, hängt von der expandierenden Wirkung seiner Nettoladung ab; mit abnehmendem p_H wird diese geringer, die gegenseitige Abstoßung läßt nach und macht einer zunehmenden Anziehung der entgegengesetzt geladenen ionischen Gruppen Platz.

Nach *Kirkwood* und *Risemann* (28) oder *Mandelkern* und *Flory* (29) lassen sich die Fadenendenabstände statistischer Knäuel aus f/η_0 berechnen. Nach *Kirkwood* und *Risemann* gilt

$$Z^{1/2}\, b\, \alpha = (\overline{h_0^2})^{1/2}\, \alpha = \frac{3\, f/\eta_0}{8\,(6\,\pi^3)^{1/2}} \qquad [1]$$

$(\overline{h_0^2})$ = Mittelwert des Quadrats des statistischen Fadenendenabstands
Z = Zahl der Fadensegmente
b = statistische Fadenelementlänge
α = *Flory*scher Expansionsfaktor

und nach *Mandelkern* und *Flory*

$$(\overline{h_0^2})^{1/2} \alpha = \frac{1}{P} \cdot \frac{f}{\eta_0}, \qquad [2]$$

wobei P eine für jedes Lösungsmittel geltende universelle Konstante bedeutet, die der *Flory*schen Konstante Φ ($= 2{,}1 \cdot 10^{23}$ für $[\eta]$ in cm³/g) in der Viskositätsgleichung

$$[\eta] = \frac{\Phi\, (\overline{h_0^2})^{3/2}}{M} \cdot \alpha^3$$

entspricht. Da von *Mandelkern* und *Flory* für $\Phi^{1/3}/P$ der Wert $2{,}5 \cdot 10^6$ (für $[\eta]$ in 100 cm³/g)[6]) angegeben wird, läßt sich P leicht ausrechnen. Es wurde jedoch vorgezogen, $\Phi^{1/3}/P$ aus $[\eta]$ und f/η_0 nach der Gleichung

$$\frac{\Phi^{1/3}}{P} = \frac{[\eta]^{1/3} \cdot M^{1/3}}{f/\eta_0} \qquad [3]$$

für den vorliegenden Fall zu berechnen (für $[\eta]$-Angaben vgl. w. u. Viskosität). Es ergab sich im Falle des RSA_{ox} bei p_H 7,0 für $[\eta] = 0{,}19$ (100 cm³/g) und für f/η_0 (aus Sedimentation und Diffusion) im Mittel $2{,}86 \cdot 10^6$ (bzw. 13,23 für $[\eta]$ in cm³/g). Darin kann eine starke Stütze für das Vorliegen eines statistischen Fadenknäuels bei p_H 7 gesehen werden[7]). Für P erhält man daraus den Wert $4{,}5 \pm 0{,}3$.

Für carboxymethyliertes RSA ergibt sich bei p_H 7,0 und $\mu = 0{,}2$ aus der Sedimentationskonstante $s_0^{20} = 4{,}96 \times 10^{-13}$, der Diffusionskonstanten $D_0^{20} = 5{,}58 \cdot 10^{-7}$ und $[\eta] = 0{,}17$ (100 cm³/g) der Wert $P = 3{,}9 \pm 0{,}3$.

Nach den Gleichungen [1] und [2] lassen sich nun Werte für $(\overline{h_0^2})^{1/2}\, \alpha$ ausrechnen. Sie sind als Funktion des p_H-Wertes in der Fig. 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Fadenendenabstände in völlig gleichartiger Weise mit fallendem p_H abnehmen wie die

[5]) Das hier Gesagte gilt nur für das exakt dialysierte Präparat, da Konzentrationsunterschiede zwischen Überschichtungs- und Lösungsmittel zu Verzerrungen der Gradientenkurve führen, die die Anwendung der 2 PM als Monodispersitätskriterium erschweren.

[6]) Für $[\eta]$ in cm³/g ergibt sich $\Phi^{1/3}/P = 13{,}23 \cdot 10^6$.

[7]) *Harrington* und *Sela* fanden für carboxymethylierte Ribonuclease den Wert $3{,}07 \cdot 10^6$.

eines geknäuelten Polyelektrolytfadens bei vergleichbarer Ionenstärke, wie es z. B. von *Katchalsky, Künzle* und *Kuhn* (1a) aus Viskositätsmessungen gefunden wurde (vgl. auch die Änderung von η_{sp}/c mit dem p_H bei geringer Ionenstärke auf Fig. 7). Ebenso zeigen sich praktisch keine Unterschiede zwischen oxydiertem und reduziertem carboxymethyliertem RSA.

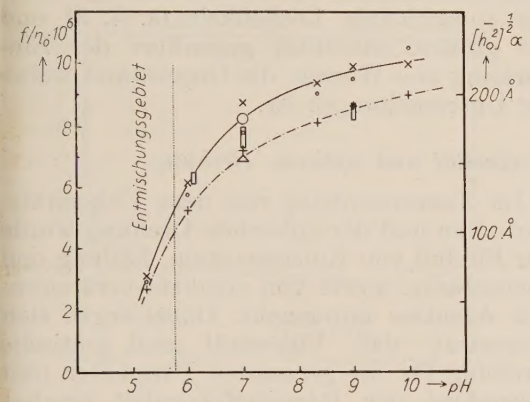


Abb. 3. f/η_0 und $(\overline{h_0^2})^{1/2} \cdot \alpha$ als Funktion des p_H.

RSA_{ox}	∘ f/η_0	aus Sedimentationskonstante
	× f/η_0	aus Diffusionskonstante
	○	aus Viskosität
	+ $(\overline{h_0^2})^{1/2} \cdot \alpha$	aus Mittelwerten von f/η_0 nach Gl. [2] ($\mu = 0{,}3$)
RSA_{rc}	△ f/η_0	aus Sedimentations- und Diffusionskonstante
	□ f/η_0	aus Viskosität ($\mu = 0{,}1 - 0{,}2$)

Um sicher zu sein, daß die Messungen bis zur erreichbaren Grenze der Löslichkeit gelangen, wurde versucht, durch Verfolgung der Lichtstreuung der Lösung den Punkt auf der p_H-Skala festzulegen. wo sich das System zu entmischen beginnt. Unterhalb p_H 5,75 konnte eine schnelle Zunahme der Intensität der Lichtstreuung beobachtet werden, bei kleineren p_H-Werten läßt sich bereits mit bloßem Auge eine deutliche Trübung wahrnehmen[8]). Eine Sedimentation in der Ultrazentrifuge bei p_H 5,25 ließ bereits deutlich eine Aufspaltung in 2 Maxima erkennen, deren schneller wanderndes vermutlich einem kolloiden Produkt der Entmischung zuzuordnen ist. Der bei p_H 5,25 eingezeichnete Punkt liegt bereits im Entmischungsgebiet.

Die obere Grenze des Entmischungsgebietes sollte nun ähnlich wie die *Flory*-Temperatur als ein Punkt angesehen werden können, in welchem $\alpha = 1$ wird; der "excluded volume"-Effekt wird hier bei konstanter Temperatur offensichtlich durch die Nettoladung des Moleküls und damit durch das p_H gesteuert.

Vorausgesetzt, daß diese Anschauung richtig ist, würde die Ordinate der Fig. 3 im Bereich von p_H 5,75 den mittleren Fadenendenabstand des ungestörten statistischen Knäuels darstellen; er beträgt 112 Å. Setzt man die Länge der ausgestreckten Peptidkette mit 588 Aminosäuren von 3,62 Å Länge = 2160 Å, so ergibt sich aus $Z^{1/2}\, b = (\overline{h_0^2})^{1/2} = 112$ und $Zb = 2160$: $Z = 377$ und $b = 5{,}73$ Å.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch unter den günstigsten Bedingungen – hohe Ionenstärke und niedrigste Nettoladung – bis zur Entmischung der Lösung keine Anhaltspunkte für strukturelle Änderungen der Peptidketten zu bemerken sind. Die stetige Abnahme der Reibungskoeffizienten mit abnehmendem p_H entspricht dem Verhalten eines fadenförmigen Polyelektrolyten, der sich mit abnehmender Nettoladung immer stärker zusammenknäuelt. Peptidketten, die sich wie die Polyglutaminsäure (1b) bei Entladung spiralig aufrollen, vollführen diese Strukturänderung innerhalb eines relativ engen p_H-Bereichs, dessen Schwerpunkt der p_K-Wert der betreffenden Säure oder Base ist.

Partielles spezifisches Volumen

Da das partielle spezifische Volumen des oxydierten resp. *S*-carboxymethylierten RSA um etwa 5% kleiner ist als das des nativen RSA (vgl. Tab. 1 und 2), könnte angenommen werden, daß der höhere Wert durch die Helixstruktur mitbestimmt sei. Bei der Bildung von spiraligen Anordnungen müßte ein Teil des Wassers von der Peptidkette entfernt werden, womit eine Erhöhung des partiellen spezifischen Volumens einhergehen müßte. Da jedoch im gesamten p_H-Bereich (vgl. Fig. 2) bei konstanter Ionenstärke keine Änderung von V_p gefunden wurde, könnte man darin eine weitere Stütze für das Fehlen von spiraligen Anordnungen sehen. Wegen des Fehlens systematischer Untersuchungen dieser Verhältnisse kann dieser Schluß jedoch nicht als sicher gelten.

Allgemeine Eigenschaften

Zur Charakterisierung des RSA_{ox} resp. RSA_{rc} im Vergleich zum nativen RSA kann

[8]) Aus den Daten der Tab. 2 resultiert bei Berechnung von f/f_0 ein stetiger Abfall von 2,0 (p_H 10) bis 0,6 (!) (p_H 5,25). Für $p_H = 5 \cdot 7$ ergibt sich $f/f_0 = 1$. In dem darunter liegenden Bereich muß eine Konfiguration angenommen werden, die eine gegenüber dem statistischen Knäuel erhöhte Dichte aufweist.

zunächst das UV-Absorptionsspektrum dienen, das in Fig. 4 dargestellt ist. Die daraus ersichtliche Verschiebung des nach *Tanford* (30) für das native Molekül im untersuchten p_H-Bereich charakteristischen Maximums bei 279 mμ nach kürzeren Wellenlängen hin, die in analoger Weise auch bei der Oxydation des α-Chymotrypsins (31) und der Ribonuclease (6) beobachtet wird, dürfte weniger auf die Oxydation des Cystins, Cysteins oder Methionins zurückzuführen sein, die sich im Bereich unterhalb 250 mμ auswirken müßte, als auf die Struktur- oder Ladungsänderung des Gesamtmoleküls. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt,

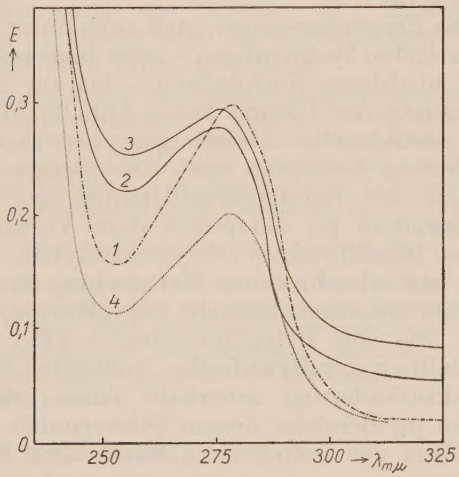


Abb. 4. UV-Absorptionsspektrum von RSA, RSA_{ox} und RSA_{rc}.

Kurve 1			
RSA	p_H 9,5	$c = 0{,}042\%$	Maximum: 279 mμ
Kurve 2			
RSA_{ox}	p_H 9,5	$c = 0{,}041\%$	Maximum: 276 mμ
RSA_{rc}	p_H 9,0	$c = 0{,}041\%$	Maximum: 276 mμ
Kurve 3			
RSA_{ox}	p_H 5,6	$c = 0{,}044\%$	Maximum: 276 mμ
Kurve 4			
RSA + 8 M Harnstoff	p_H 9,5	$c = 0{,}037\%$	Maximum: 277,5mμ

daß einerseits RSA_{rc} ein mit RSA_{ox} vollkommen übereinstimmendes Spektrum zeigt, und daß andererseits die bloße Aufhebung der α-Helix-Konfiguration des nativen RSA in 8 M Harnstoff schon zu einer merklichen Linksverschiebung des Absorptionsmaximums (von 279 → 277,5 mμ) Anlaß gibt. Eine detaillierte Interpretation kann bei einem derartig komplizierten Molekül nicht gegeben werden. Ähnliches gilt für die acidimetrische Titrationskurve, die trotz weitgehender Parallelität ihres Verlaufes mit der des nativen RSA einen quantitativen Vergleich nicht erlaubt, da auf Grund der Unlöslichkeit des RSA_{ox} und RSA_{rc} im isoelektrischen Bereich bei der Elektrodialyse der Ladungsnullpunkt nicht erreicht werden kann, so daß eine relative Bestimmung der Anzahl titrierbarer Gruppen nicht möglich erscheint[9]).

Als Charakteristika des disulfidbrückenfreien Moleküls im Vergleich zum nativen bleiben danach – außer dem Viskositätsverhalten und der optischen Drehung – noch die abweichende Löslichkeit (s. S. 3) und die größere Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, die Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

Viskosität und optische Drehung

Im Zusammenhang mit dem Viskositätsverhalten und der optischen Drehung wurde der Einfluß von Konzentration, Ladung und Ionenstärke, sowie von struktur-verändernden Agentien untersucht. Dabei ergab sich insgesamt, daß Viskosität und optische Drehung für die genannten Parameter (mit Ausnahme der Harnstoff-Zugabe) symbat verlaufen.

Die ausgeprägte Konzentrations-Abhängigkeit der Viskosität bei niedriger Ionenstärke (starker Ionisation) und das Abklingen dieses für fadenförmige Polyelektrolyte charakteristischen Verhaltens mit steigender Ionenstärke zeigt Fig. 5[10]). Wie aus ihr – insbesondere aus der c/η_{sp} vs. $\sqrt{c}$-Auftragung hervorgeht, läßt sich eine exakte Bestimmung der Viskositätszahl

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \ (\mathrm{cm^3/g})^{-3}$$

für den Fall $\mu \cong 0$ nicht erreichen, da bei sehr niedrigen Konzentrationen Abweichungen von der Linearität der $c/\eta_{sp} - \sqrt{c}$-Abhängigkeit auftreten, die wahrscheinlich auf geringfügigen Resten von nicht entfernbaren Fremdionen beruhen.

Für hohe Ionenstärken ($\mu \cong 0{,}2$) gelingt es ohne Schwierigkeit, die Grenzviskosität zu bestimmen. Der für RSA_{ox} resultierende Wert $[\eta] = 19 \pm 2$ (bei p_H 7–9) liegt be-

[9]) Dies ist neben der Abweichung von der Linearität im c/η_{sp} vs. $\sqrt{c}$-Diagramm auch der Grund, weshalb das Viskositätsverhalten des RSA_{ox} resp. RSA_{rc} (vgl. u.) nicht mit einer der die Viskosität von Polyelektrolyten beschreibenden Theorien (32) überprüft werden kann.

[10]) Die spezifische Drehung $[\alpha]$ kann aus meßtechnischen Gründen in ihrer Konzentrations-Abhängigkeit nicht vollkommen sicher bestimmt werden. Die in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven können den Verlauf nur qualitativ beschreiben, da Verdünnungsfehler und insbesondere Fehler in α bei den kritischen kleinen Konzentrationen ca. 30% ausmachen können.

trächtlich über dem des nativen Moleküls, der sich unter vergleichbaren Bedingungen (p_H 5–9, μ = 0,02–0,2) in Übereinstimmung mit den Literaturwerten (33) zu $[\eta] = 3{,}8 \pm 0{,}1$ ergibt. Für RSA_{rc} ergibt sich: für p_H 9, $[\eta] = 20 \pm 3$; für p_H 7, $[\eta] = 17 \pm 2$ und für p_H 6,1, $[\eta] = 8{,}5 \pm 0{,}5$.

Fig. 6 und 7 zeigen die Abhängigkeit der Viskosität resp. der optischen Drehung von Ladung und Ionenstärke. Die Änderung des p_H-Wertes (Fig. 7) wurde durch Zugabe genau definierter Mengen 0,1 n NaOH bzw. 0,1 n HCl zur wäßrigen Lösung (0,3 M NaCl) herbeigeführt. Sie führt auf Grund der damit verbundenen Erhöhung der Ionenstärke zu einer Überlagerung der Wirkung der Ladung und der Ionenstärke auf die spezifische Viskosität ebenso wie auf die spezifische Drehung, die unter Zuhilfenahme des reinen Ionenstärke-Einflusses in Fig. 6 und durch Berechnung des relativen Anteils zugegebener Säure oder Base wenigstens approximativ auf den reinen Ladungseinfluß reduziert werden kann, der in Fig. 7 jeweils als gestrichelte Kurve dargestellt ist.

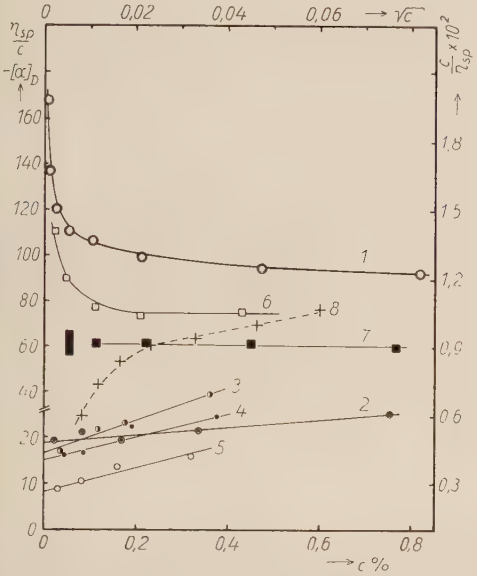


Abb. 5. Viskosität und optische Drehung von RSA_{ox} und RSA_{rc} als Funktion der Konzentration (20° C) (c in g/100 ml).

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ vs. c	Kurve 1	RSA_{ox}	p_H 7,0,	$\mu \cong 0$
	Kurve 2	,,	p_H 7,0,	$\mu = 0{,}10$
	Kurve 3	RSA_{rc}	p_H 9,0,	$\mu = 0{,}30$
	Kurve 4	,,	p_H 7,0,	$\mu = 0{,}10$
	Kurve 5	,,	p_H 6,15,	$\mu = 0{,}10$
$-[\alpha]_D$ vs. c	Kurve 6	RSA_{ox}	p_H 7,0,	$\mu \cong 0$
	Kurve 7	,,	p_H 5,75,	$\mu = 0{,}20$
$\frac{c}{\eta_{sp}}$ vs. $\sqrt{c}$	Kurve 8 (aus Kurve 1)	RSA_{ox}	p_H 7,0,	$\mu \cong 0$

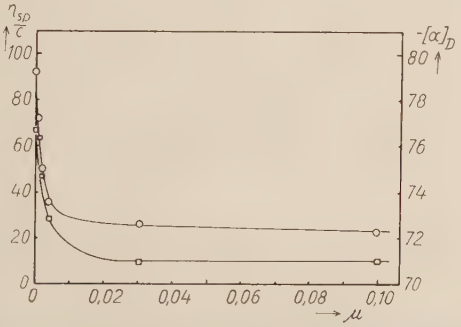


Abb. 6. Viskosität und optische Drehung von RSA_{ox} als Funktion der Ionenstärke (20° C). p_H 7,75, c = 0,45%

○ $\frac{\eta_{sp}}{c}$ (linke Ordinate)

□ $-[\alpha]_D$ (rechte Ordinate)

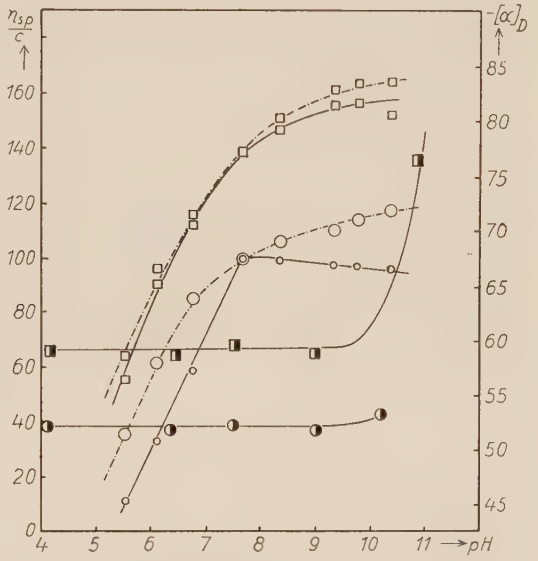


Abb. 7. Viskosität und optische Drehung von RSA und RSA_{ox} als Funktion des p_H (20° C). $\mu \cong 0$, $c = 045\%$ ——— gemessen; –·–·– Ionenstärke-Einfluß korrigiert.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (linke Ordinate): ◑ RSA, ○ RSA_{ox}

$-[\alpha]_D$ (rechte Ordinate): ◧ RSA, □ RSA

Eine Zugabe von 0,065 ml 0,1 n NaOH ($\mu_0 = 0{,}1$) zu 15 ml Ausgangslösung führt beispielsweise zu einem η_{sp}/c-Abfall von 99,7 (p_H 7,69) auf 97,0 (p_H 8,42). Dieser Abfall muß entsprechend $\mu_x = \frac{0{,}065}{15} \cdot \mu_0 = 4{,}3 \times 10^{-4}$ korrigiert werden, indem aus Fig. 7 für $\mu_x = 0{,}00043$ ein Wert von $\frac{\eta_{sp}}{c} = 7{,}0$ folgt, der für $\mu = 0$, p_H 8,42: $\eta_{sp}/c = 104$ liefert.

Das Rechenbeispiel und die Kurven der Fig. 7 zeigen, daß die Korrekturen recht erheblich sind, so daß Extrapolationen nur mit verhältnismäßig großem Fehler möglich sind und Vergleiche mit theoretischen Ansätzen illusorisch erscheinen. Wie die Kurven jedoch qualitativ zeigen, geht mit der zunehmenden Aufladung des Molekülfadens eine entsprechende Zunahme der Linksdrehung einher.

Eine ähnliche Parallelität resultiert bei der Untersuchung des Einflusses von Detergentien auf Viskosität und Drehung. Mit ihrer Hilfe sollte die Frage geklärt werden, wie weit im nahezu gestreckten Zustand – etwa durch zusätzliche Entfaltung hydrophob aneinandergelagerter Fadensegmente – die Viskosität noch gesteigert werden kann, während durch Zugabe von Harnstoff, der hydrophobe Gruppen unangetastet läßt und nur Wasserstoffbrücken zu lösen imstande ist, deren Einfluß auf die Molekülgestalt abgeschätzt werden sollte.

Der in Fig. 8 wiedergegebene Verlauf der Abhängigkeit von η_{sp} und $[\alpha]$ vom Zusatz wachsender Mengen Na-Dodecylsulfat muß wiederum als Superposition zweier Effekte angesehen werden, deren erster der vom Elektrolytcharakter der Seife bedingte (η_{sp} und $[\alpha]$ stark vermindernde) Einfluß auf die Ionisierung des Fadenmoleküls ist, während der zweite von der Lösung hydrophober Gruppen bedingt sein kann, die zu einer mehr oder minder weitgehenden Kompensation des ersten führen muß. Der ebenfalls in Fig. 8 dargestellte Harnstoff-Einfluß zeigt für η_{sp} und $[\alpha]$ ein unterschiedliches Verhalten, indem sich die Viskosität nach einem geringen Abfall, der als Dehydratationseffekt angesehen werden kann, stetig erhöht, während die spezifische Drehung mit wachsender Harnstoff-Zugabe fällt. Beides darf wohl als spezifischer Einfluß des Harnstoffs angesehen werden, da der Effekt im Vergleich mit den anderen gering ist.

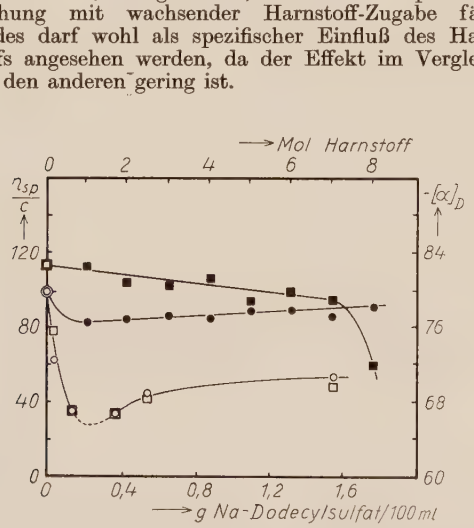


Abb. 8. Einfluß von Na-Dodecylsulfat und Harnstoff auf Viskosität und optische Drehung von RSA_{ox} (20° C). p_H 9,2, $\mu \cong 0$, $c = 0{,}24\%$.

○ $\frac{\eta_{sp}}{c}$, □ $-[\alpha]_D$ bei Zugabe von Na-Dodecylsulfat

● $\frac{\eta_{sp}}{c}$, ■ $-[\alpha]_D$ bei Zugabe von Harnstoff

Das Viskositätsverhalten entspricht in allem dem eines fadenförmigen Polyelektrolyten. Unterschiede zu einsinnig geladenen Fadenionen bestehen nur in der großen Empfindlichkeit gegenüber Fremdionen, die quantitative Unterschiede etwa beim Verdünnungseffekt der Viskosität vortäuschen[11]).

[11]) Wegen der Unlöslichkeit im isoelektrischen Bereich lassen sich Fremdelektrolytreste, die die Viskositätswerte beeinflussen, auch durch Elektrodialyse nicht vollständig entfernen.

Sowohl Ionenstärke- als auch p_H-Abhängigkeit der Viskosität verlaufen *stetig*; die p_H-Abhängigkeit entspricht dabei durchaus den z. B. von *Katchalsky*, *Künzle* und *Kuhn* (1a) angegebenen Kurven für gleichsinnig geladene Polyelektrolyte. Sie schließen sich in jeder Beziehung den Kurven für die p_H-Abhängigkeit von f/η_0 bei hoher Ionenstärke (Fig. 3) an.

Nun verläuft aber bemerkenswerterweise die Abhängigkeit der optischen Drehung von den verschiedenen Parametern in völlig gleichartiger Weise wie die spezifische Viskosität. Da bisher – trotz vielseitiger Bedenken (vgl. *C. Djerassi* (34), *W. Kauzmann* (35) und Proc. IV. International Congress of Biochemistry, Vol. IX, p. 8–41) vielfach angenommen wurde, daß die Drehung allein bereits Änderungen der Molekülkonfiguration, insbesondere der Sekundärstruktur von Peptidketten anzeigt, ergäbe sich ein Widerspruch zur Deutung des rheologischen Verhaltens der bisher erörterten Befunde. Dieser Widerspruch läßt sich durch die Ergebnisse der Messung der Rotationsdispersion auflösen.

Rotationsdispersion

Die Messung der Rotationsdispersion sollte unter der Voraussetzung, daß die Länge der Peptidkette und die Natur der Seitenketten unverändert bleiben, eine Aussage über die Helix-Anteile im Molekül ermöglichen (36).

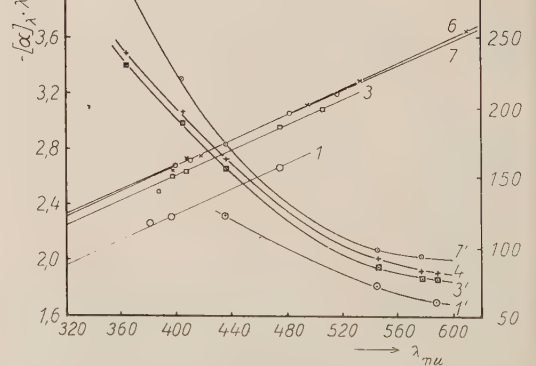


Abb. 9. Rotationsdispersion von RSA_{ox} (20° C); p_H, μ, c als Parameter. Kurven 1′, 3′, 4′, 7′: rechte Ordinate ($-[\alpha]_\lambda$) zu unterer Abszisse (λ mμ); Kurven 1, 3, 6, 7: linke Ordinate ($-[\alpha]_\lambda \cdot \lambda^2$) zu oberer Abszisse ($-[\alpha]_\lambda$). Die Nummern der Kurven verweisen auf die Numerierung in Tab. 3

Tabelle 3
Rotationsdispersions-Verhalten von RSA_{ox}, 20° C

No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
	p_H	μ	c	λ_c	$K' \cdot 10^7$	$S \cdot 10^{18}$	$A \cdot 10^9$	$f^* b_0$	f_s^*	f_A^*
1	5,75	0,20	0,45	215	1,85	— 14,2	— 136,4	+ 70		
2	5,75	0,20	0,11	215	1,96	— 5	— 132	+ 25		
3	9,00	0,00	0,40	213,1	2,25	+ 2,72	— 160,7	— 13,4	0,02	0,44
4	9,00	0,00	0,10	212,8	2,42	+ 0,95	— 174,3	— 4,7	0,00	0,49
5	9,00	0,00	0,03	214	2,5	0	— 178	0	0	0,5
6	9,00	0,10	0,45	215,1	2,32	+ 2,60	— 171,2	— 12,8	0,02	0,47
7	9,00	0,30	0,40	212,0	2,34	+ 2,05	— 168,0	— 10,1	0,01	0,46

c Konzentration RSA_{ox} in g/100 ml.
K' Konstante der Gl. [4].
S, A Steigung und Ordinatenabschnitt im $[\alpha]\ (\lambda^2 - \lambda_0^2)$ vs. $(\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$-Diagramm.
f_s^*, f_A^* Helix-Anteile aus S und A.

Fig. 9 gibt die Messungen in der $[\alpha]$ vs. λ- und in der $[\alpha]\lambda^2$ vs. $[\alpha]$-Auftragung wieder, aus der für den Fall, daß das Rotationsdispersions-Verhalten der einfachen *Drude*-Gleichung ohne quadratischen Term

$$[\alpha] = \frac{K'}{(\lambda^2 - \lambda_c^2)} \qquad [4]$$

gehorcht, die Rotationsdispersions-Konstante λ_c als Steigung der Geraden berechnet werden kann.

Wie der Kurvenverlauf und die Daten der Tab. 3 zeigen, ergibt sich für das disulfidbrücken-freie Molekül im kompakten ebenso wie im gestreckten Zustand, d. h. unabhängig von Ionenstärke und Ladung, übereinstimmend ein Wert von $\lambda_c = 214 \pm 2$ mμ, der nach *Yang* und *Doty* (5b) auf die Abwesenheit von α-Helixanteilen im Molekül schließen läßt.

Daß auf der anderen Seite bei Zugrundelegung der von *Doty* (2) vorgeschlagenen empirischen Modifikation der *Moffitt*schen Gleichung [4]

$$[\alpha] = 1{,}39\left[(\sum a_0^R + f^* a_0^H)\left(\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\right) + f^* b_0 \left(\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\right)^2\right], \qquad [5]$$

mit $\sum a_0^R$ = Eigenrotation der asymmetrischen C-Atome im Molekül (Rotation des helixfreien, denaturierten Moleküls, z. B. in 8 M Harnstoff)
a_0^H = Rotation der Helix-Konfiguration $\equiv +650$
f^* = Helix-Anteil
λ_0 $\equiv 212$ mμ
b_0 $\equiv -630$

im $[\alpha]\,(\lambda^2 - \lambda_0^2)$ vs. $(\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$-Diagramm der Abszisse nahezu parallele Geraden resultieren, die wegen des verschwindenden quadratischen Gliedes (Steigung $S = f^* b_0 \lambda_0^4 = 0$) für den Helix-Anteil f_s^* ebenfalls $f_s^* = 0$ liefern, kann nach dem vorhergehenden als trivial angesehen werden. Die dabei in der Nähe des IP auftretende negative Steigung der Rotationsdispersionskurven (entsprechend positiven Werten von $f^* b_0$) im $[\alpha]\ (\lambda^2 - \lambda_0^2)$ vs. $(\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$-Diagramm kann auf der Basis der Gl. [5] allerdings nicht ohne weiteres gedeutet werden. Das gleiche gilt für die Diskrepanz zwischen den aus der Steigung S gewonnenen f_s^*-Werten (Tab. 3, Spalte IX) und den aus dem Ordinaten-Abschnitt $A = (\sum a_0^R + f^* a_0^H)\,\lambda_0^2$ mit $\sum a_0^R \cong 70°$ (vgl. Fig. 8) und $a_0^H = +650$ errechneten f_A^*-Werten (Tab. 3, Spalte X). Hier könnte u. a. der anomale Konzentrationsverlauf der $[\alpha]$-c-Kurve (Fig. 5) eine gewisse Rolle spielen, indem eine Verminderung der Konzentration zu einem Anwachsen des Ordinatenabschnittes bei unveränderter Parallelität zur Abszisse führt (Tab. 3, Spalte VII); doch ist die Fehlerbreite der den Konzentrationseinfluß beschreibenden Messungen zu groß (vgl. Fußnote 10 S. 8), als daß sichere Angaben hierzu möglich wären.

Die von *Doty* formulierte Aufspaltung der *Moffitt*schen Konstanten a_0 in einen Helix-Term und einen dem asymmetrischen C zugeordneten Term scheint demnach für den hier vorliegenden Fall zur Beschreibung der Verhältnisse nicht hinzureichen.

Diskussion

Die im vorhergehenden dargestellte Untersuchung der Konfiguration einer disulfidbrücken-freien Peptidkette in wäßriger Lösung über einen größeren Konzentrations-, Ionenstärke- und p_H-Bereich liefert in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Harrington, Schellman, Jirgensons* u. a. (loc. cit.) keine Anhaltspunkte für die freiwillige Ausbildung von spiraligen Anordnungen der Peptidkette. Die Rotationsdispersions-Konstante λ_c besitzt bei größter Streckung

(p_H 10, $\mu \cong 0$) ebenso wie bei dichtester Knäuelung des Moleküls (p_H 5–6, $\mu \geqq 0{,}2$) den Wert „denaturierter" Proteine, die keine Helixstrukturen aufweisen sollten. Das partielle spezifische Volumen bleibt unverändert; der Reibungskoeffizient – aus Sedimentation und Diffusion bestimmt – und auch die spezifische Viskosität ändern sich unter den äußeren Bedingungen wie die entsprechenden Größen eines ionisierten statistisch ungeordneten Fadenknäuels. Zwischen oxydiertem und reduziertem carboxymethyliertem RSA bestehen dabei keine qualitativen Unterschiede.

Das Verhalten disulfidbrücken-freier ampholytischer Peptidketten muß sich demnach grundsätzlich von dem einsinnig geladener wasserlöslicher synthetischer Polyaminosäuren und auch von dem nativer Proteine unterscheiden. Erstere besitzen unzweifelhaft die Fähigkeit, in wäßriger Lösung aus dem gestreckten ungeordneten Zustand, der bei hoher Aufladung vorliegt, spiralig aufgerollte Ketten zu bilden, wenn die expandierende Wirkung der Ladungen mehr oder weniger fortfällt.

Warum tritt diese Konfigurationsänderung bei einer Peptidkette, die positive und negative Ladungen besitzt, nicht auf?

Beim einsinnig geladenen Fadenmolekül verschwinden die Ladungen durch Rückgang der Ionisation, es bildet sich allmählich ein ungeladenes Molekül. Bei der ampholytischen Peptidkette ändert sich bei einer p_H-Abnahme jedoch nicht die Brutto- sondern die Nettoladung. Wird der p_H-Wert etwa ausgehend von p_H 10 vermindert, so werden neben der zunächst unverändert bleibenden Zahl der negativen (anionischen) Ladungen allmählich eine steigende Zahl von positiven (kationischen) Ladungen gebildet; dadurch vermindert sich zwar die Nettoladung als Differenz der entgegengesetzten Ladungen, die Gesamtionisation steigt jedoch an und erreicht ihren Höchstwert im isoelektrischen Bereich. Wenn auch die das Molekül expandierende Wirkung der Nettoladung in beiden Fällen abnimmt, tendiert das innere elektrische Feld beim gleichsinnig geladenen Polyelektrolyten wegen der abnehmenden Ionisation gegen Null, wohingegen es beim Polyampholyten zunimmt; zu der abnehmenden abstoßenden Wirkung des Ladungsüberschusses gesellt sich eine zusätzliche und zunehmende Wirkung elektrostatischer Anziehung zwischen einzelnen Molekülteilen. Wird die abstoßende Wirkung beim gleichsinnig geladenen Polypeptid ausreichend klein, können schwächere Bindungskräfte (etwa H-Brücken) wirksam werden, die spiralige Strukturen auszubilden vermögen. Diese können dann gegenüber einer ungeordneten Konfiguration energetisch günstiger liegen, zumal die bei der Neutralisation der ionisierten Gruppen frei werdenden Hydratwasser-Moleküle einen zusätzlichen Entropiegewinn mit sich bringen.

Beim Polyampholyten mit Peptidketten-Konstitution wird aber die abstoßende Wirkung der gleichsinnig geladenen Gruppen durch eine anziehende ungleichsinnig geladener kompensiert, und bei der Nettoladung Null sollten sich im Sinne möglichst günstiger energetischer Verhältnisse diejenigen Teile des Moleküls, die entgegengesetzte Ladung tragen, so weit als möglich genähert haben. Dieser Zustand sollte bei statistisch unregelmäßiger Verteilung der positiven und negativen Ladungen zu einer unregelmäßigen Anordnung der flexiblen Peptidkette führen, deren Konfiguration durch statistische Schwankungen bedingt ist.

Vergleicht man diese Vorstellung mit der einer spiralig aufgerollten Kette, so erkennt man, daß sich bei letzterer die entgegengesetzten Ladungen durchaus nicht so weit nähern können wie im zuvor diskutierten Fall; die strukturelle Anordnung fordert zu ihrer Ausbildung vielmehr eine Trennung der Ladungen. Das bedeutet aber, daß die Anordnung mit größter elektrostatischer Absättigung – also geringster elektrostatischer Energie – gegenüber der spiraligen mit erheblich höherer elektrostatischer Energie trotz des Energiegewinns, der durch die H-Brücken auftritt, begünstigt sein muß. Hierbei ist der Entropieaufwand, der zur Spiralstruktur führt, noch nicht berücksichtigt. Ein Entropiegewinn durch freiwerdende Hydratwasser-Moleküle dürfte nicht auftreten; es werden im Gegenteil durch die zunehmende Ionisation der kationischen Gruppen (bei abnehmendem p_H) noch Wassermoleküle gebunden, so daß die innere elektrostatische Anziehung nicht als Bildung innerer „Salzbindungen" angesehen zu werden braucht.

Damit dürfte eine plausible und widerspruchsfreie Erklärung für die dargestellten Eigenschaften (V_p, Unlöslichkeit am IP, λ_c, $[\eta]$, $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ im Entmischungsgebiet) des disulfidbrücken-freien gegenüber dem nativen Protein gegeben sein. Ob sie Allgemeingültigkeit für alle ampholytischen Peptid-

ketten beanspruchen kann, müßten weitere Messungen erweisen.

Die Beobachtung, daß die optische Drehung im gesamten Bereich der Milieu-Variation (p_H, c, μ) der spezifischen Viskosität parallel verläuft, ohne daß eine Änderung der Rotationsdispersions-Konstante λ_c eintritt, kann nach dem zuvor Gesagten nur als Folge einer Abhängigkeit der optischen Drehung von der Dichte des ungeordneten Knäuels gedeutet werden.

Es zeigt sich an diesem Beispiel mit aller Deutlichkeit, daß zumindest bei Peptidketten die Änderung von $[\alpha]$ *allein* kein ausreichendes Kriterium für Änderungen der Struktur darstellt. Es genügt bereits die mehr oder weniger starke Expansion der ungeordneten Konfiguration, um erhebliche Änderungen der Drehung hervorzurufen.

Die physikalische Ursache dieses Verhaltens läßt sich nicht mit Sicherheit angeben. Die Änderung der Ionisation dürfte kaum als Grund anzusehen sein, da die Drehung nativer Proteine bis in p_H-Bereiche, wo bereits Denaturierung einsetzt (vgl. Fig. 7), praktisch unverändert bleibt. Nun sind im stark geknäuelten Zustand die optisch aktiven Zentren hauptsächlich Teilen des gleichen Moleküls benachbart, im gestreckten hingegen von Wassermolekülen umgeben; ferner dürfte die freie Drehbarkeit der Atomgruppen im geknäuelten Zustand im Vergleich mit dem gestreckten stark behindert sein. Beide Effekte beeinflussen die Drehung [vgl. *C. Djerassi* (34)]; wie weit sie im einzelnen für die vorliegenden Beobachtungen verantwortlich sind, läßt sich noch nicht sicher beantworten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie dem Verband der Chemischen Industrie, die die vorliegende Arbeit mit Sach- und Personalmitteln großzügig unterstützten, sei an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen. Herrn Dr. W. Mark haben wir für die Ausführung einiger Messungen zu danken.

Zusammenfassung

Um zuverlässige Angaben über die Konfiguration einer disulfidbrückenfreien Peptidkette ampholytischer Natur zu erhalten, wurde das Verhalten des mit Perameisensäure oxydierten und des mit Thioglykolat reduzierten carboxymethylierten Rinderserumalbumins in wäßriger Lösung untersucht.

Zur Klärung der Frage, ob derartige Moleküle in wäßriger Lösung freiwillig Helixstrukturen ausbilden oder nicht, wurden Messungen der Sedimentations- und Diffusionskonstanten, des partiellen spezifischen Volumens, der Viskositätszahl, der optischen Drehung und der Rotationsdispersion über einen weiten Konzentrations-, Ionenstärke- und p_H-Bereich vorgenommen; letzterer wurde bis in den isoelektrischen Bereich ausgedehnt, wo die Substanz bereits unlöslich zu werden beginnt.

Es ergab sich, daß das rheologische Verhalten im gesamten untersuchten Bereich dem eines statistisch ungeordneten fadenförmigen Polyelektrolyten entsprach, wie auch für die *Drude*-Konstante der Rotationsdispersion unabhängig vom gestreckten oder nicht geknäuelten Zustand des Moleküls der gleiche Wert von 214 ± 2 mμ gefunden wurde, was als Kriterium für die Abwesenheit von Helixstrukturen angesehen werden kann.

Trotz der unter allen Verhältnissen ungeordneten Konfiguration des Moleküls wurde eine auffallende Parallelität von Viskosität und spezifischer optischer Drehung beobachtet, die auf eine Abhängigkeit der optischen Drehung vom Knäuelungsgrad der Peptidkette schließen läßt.

Daß sich im Gegensatz zu einsinnig geladenen Polyaminosäuren bei Rückgang der Nettoladung keine Helixstrukturen ausbilden, wird auf die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzten Ladungen im gleichen Molekül zurückgeführt.

Schrifttum

1a) *Katchalsky, A., O. Künzle* und *W. Kuhn*, J. Polymer Sci. **5**, 283 (1950). b) *Katchalsky, A.*, Proc. IVth International Congress of Biochemistry 1958 Vol. IX, p. 30 (London 1959).

2) *Doty, P.*, Proc. IVth International Congress of Biochemistry 1958, Vol. IX, p. 8 (London 1959).

3) *Akabori, S., Y. Okada, S. Fujiwara* und *K. Sugae*, J. Biochem. (Tokyo) **43**, 741 (1956); *K. Kuratomi, K. Ono* und *S. Akabori*, J. Biochem. (Tokyo) **44**, 183 (1957).

4) *Moffitt, W.*, J. Chem. Phys. **25**, 467 (1956).

5a) *Doty, P.*, loc. cit (2). b) *Yang, J. T.* und *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 761 (1957).

6) *Harrington, W. F.* und *J. A. Schellman*, Compt. rend. trav. lab. Carlsberg, Sér. chim. **30**, No. 3 (1956).

7) *Schellman, J. A.*, Compt. rend. trav. lab. Carlsberg, Sér. chim. **30**, No. 21–27 (1958).

8) *Harrington, W. F.* und *M. Sela*, Biochim. Biophys. Acta **31**, 427 (1959).

9) *Jirgensons, B.* und *T. Ikenaka*, Makromol. Chem. **31**, 112 (1959).

10) *Markus, G.* und *F. Karush*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 134 (1957).

11) *Turner, J. E., R. T. Bottle* und *F. Haurowitz*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4117 (1958).

12) *Steinrauf, L. K.* und *W. B. Dandliker*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3831 (1958).

13) *Stauff, J.* und *R. Duden*, Biochem. Z. **331**, 10 (1958)

14) *Sanger, F.*, Currents in Biochem. Research (*D. E. Green*, Ed.) (New York 1956).

15) *Hirs, C. H. W.*, J. Biol. Chem. **219**, 611 (1956).

16) *Katchalsky, E., G. S. Benjamin* und *V. Gross*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4096 (1957).

17) *Sela, M., F. H. White* jr. und *C. B. Anfinsen*, Biochim. Biophys. Acta **31**, 417 (1959).

18) *Benesch, R. E., H. A. Lardy* und *R. Benesch*, J. Biol. Chem. **216**, 663 (1955).

19) *Boyer, P. D.*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4331 (1954).

20) *Archibald, W. J.*, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 1204 (1947).

21) *Jaenicke, R.* und *M. Gehatia*, Biochim. Biophys. Acta **45**, 217 (1960).

22) *Stauff, J.* und *G. Rümmler*, Kolloid-Z. **166**, 152 (1959).

23) *Uhlein, E.* und *J. Stauff*, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).

24) *Gehatia, M.*, Naturwiss. **46**, 108 (1959); Kolloid-Z. **167**, 1 (1959).

25) *Trautman, R.*, Biochim. Biophys. Acta **28**, 417 (1958).
26a) *Edsall, J. T.* in: The Proteins (Ed. *H. Neurath K. Bailey*) p. 722 (New York 1953). b) *C. B. Anfinsen* und *R. R. Redfield* in: Advances in Protein Chemistry, Vol. XI, p. 62 (New York 1956).
27) *Strauss, U. P.* und *R. M. Fuoss* in: *H. A. Stuart*, Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, S. 680ff. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).
28) *Kirkwood, J. G.* und *J. Riseman*, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
29) *Mandelkern, L.* und *P. J. Flory*, J. Chem. Phys. **20**, 212 (1952).
30) *Tanford, C.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 441 (1950).
31) *Stauff, J.* (unveröffentlicht).
32) *Stauff, J.*, Kolloidchemie, S. 612f. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960).
33a) *Yang, J. T.* und *J. F. Foster*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1588 (1954). b) *C. Tanford* und *J. G. Buzzell*, J. Phys. Chem. **60**, 225 (1956).
34) *Djerassi, C.*, Optical Rotatory Dispersion, (New York 1960).
35) *Kauzmann, W.* in: Advances in Protein Chemistry, Vol. XIV, p. 1 (New York 1959).
36) *Blout, E. R.* in: Proc. IVth International Congress of Biochemistry 1958, Vol. IX, p. 37 (London 1959).
37) *Šorm, F.* in: Symp. Protein Structure 1957, (*Ed. A. Neuberger*), p. 79 (London, New York 1958).

From the Institute of General Chemistry, Department of Technical Physics, Warszawa 27 (Poland)) and the Synthetic Fibres Factory, Physico-Chemical Laboratory, Gorzów Wlkp. (Poland)*

Mechanical Aspects of Fibre Spinning Process in Molten Polymers

Part III.: Tensile Force and Stress

By Andrzej Ziabicki

With 16 figures in 19 details and 2 tables

(Received August 23, 1960)

Introduction

In the former papers concerning the mechanics of fibre spinning (1,2) the process was considered from the kinematical point of view. The tensile force F was not precisely defined nor estimated. It is the purpose of this paper to give a theoretical analysis of force and stress constituents in the fibre spinning process and to compare them with experimental results found for melt-spun polyamide fibres.

Theoretical

Considering the fibre forming material (polymer-melt or solution) as a liquid, the general hydrodynamical equations for motion may be written:

$$f_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \eta V^2 V_x = \varrho \left[\frac{\partial V_x}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y} + V_z \frac{\partial V_x}{\partial z} \right] \quad [1a]$$

$$f_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \eta V^2 V_y = \varrho \left[\frac{\partial V_y}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_y}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial y} + V_z \frac{\partial V_y}{\partial z} \right] \quad [1b]$$

$$f_z - \frac{\partial P}{\partial z} + \eta V^2 V_z = \varrho \left[\frac{\partial V_z}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_z}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_z}{\partial y} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} \right]. \quad [1c]$$

For free liquid stream, not limited by any vessel walls we have:

$$P = 0 .$$

The considered process is assumed to be continuous and steady and the velocity field is assumed to have no constituents but V_{xx} [1])

$$\partial V_x/\partial t = 0; \quad V_y = V_z = 0; \quad \partial V_x/\partial y = \partial V_x/\partial z = 0 .$$

With above conditions the equation [1a] may be written as follows:

$$f_x + \eta \, (d^2 V_x/dx^2) - \varrho \, V_x \, (\partial V_x/\partial x) = 0 . \quad [2]$$

The variable x is a distance from spinneret measured along the stream (spinning way l in former papers) (see fig. 1).

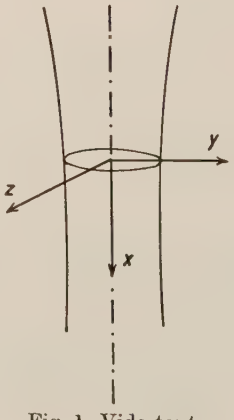


Fig. 1. Vide text

*) Address for correspondence.
[1]) The validity of this assumption will be discussed in the next section.

In eq. [2] the force density f_x is composed of several constituents which will be discussed below. The term: $\eta \cdot \nabla^2 V_x$ [or: $\eta (\partial^2 V_x/\partial x^2)$ in the conditions assumed] is a force density arising from the internal friction of newtonian liquid. In our problem the considered macromolecular liquids are non-newtonian in general. Hence it seems to be more correct to replace the term: $\eta \cdot \nabla^2 V_x$ by a general expression f_{rheo} (the density of rheological force) which describes the drag of internal friction. In the particular case when the liquid is newtonian it is:

$$f_{\text{rheo}} = \eta \cdot \nabla^2 V_x .$$

The term: $\varrho V_x \cdot (\partial V_x/\partial x)$ describes the force density due to inertia. The eq. [2] in its final form may be written:

$$f_x + f_{\text{rheo}} - \varrho V_x \cdot (\partial V_x/\partial x) = 0 . \qquad [2a]$$

In the above equations the symbol f determines the density of tensile force in a given point of liquid stream $f_x = dF_x/dv$, and F determines the force acting on the whole stream on the distance x from spinneret.

The constituents of force F

In eq. [2a] besides the above explained rheological and inertial terms there is a complex force density expression f_x composed of 3 constituents. In the following treatment the force constituents directed conformably to velocity will be taken positive, those directed oppositely to velocity–negative.

The force density f_x consists of:

force of gravity ($f_{\text{grav}} = \varrho g$, positive)

aerodynamical drag of polymer stream (fibre) running in a gaseous medium (f_{aero}, negative)

force arising from the surface tension of polymer liquid (f_{surf}, negative).

Assuming the force density distribution to be uniform through the stream cross-section:

$$\partial f/\partial y = \partial f/\partial z = 0$$

eq. [2a] may be multiplied by the area of cross-section A and the expressions of force density replaced by force gradients along the spinning way: $f \cdot A = dF/dx$. Considering additionally the equation of continuity:

$$\varrho V \cdot A = \text{const.} = W , \qquad [3]$$

it may be finally written:

$$\varrho g A - \frac{dF_{\text{aero}}}{dx} - \frac{dF_{\text{surf}}}{dx} + \frac{dF_{\text{rheo}}}{dx} - W \frac{dV_x}{dx} = 0 . \qquad [4]$$

The gravitational constituent of tensile force

The weight of the hanging fibre:

$$F_{\text{grav}} = \int_x^L \varrho g A \, dx \qquad [5]$$

should be taken into account when thick fibres are spun. For thin fibres the gravitational force (an integral of ϱgA in the limits from x to the end of spinning way L) makes only a small part of the whole force needed for fibre formation. The force F_{grav} has its maximal value at the beginning of the spinning way ($x = 0$) and monotonically decreases to zero at the end of the spinning way ($x = L$).

If we assume, in the first approximation, the stream (fibre) to have on the whole way the same final thickness, the gravitational force results in amount of about 10^{-3} dynes/1 denier · 1 cm of the spinning way.

The aerodynamical constituent results from an external friction of running stream (fibre) in the surrounding medium. According to the principles of aerodynamics the force dF_{aero} resulting from the friction of surface $\pi d \cdot dx$ moving with a velocity V in gas of density ϱ amounts to:

$$dF_{\text{aero}} = (\varrho V^2/2) \pi d \cdot dx \cdot C(Re) , \qquad [6]$$

where Re is a *Reynolds* number:

$$Re = \frac{V \cdot L}{\nu} .$$

There are no drag coefficients $C(Re)$ given in the literature for wires or thin fibres running axially in gaseous medium as required in our problem. As an approximation the coefficients of *Prandtl* (3) for flat plate have been applied, as have done other authors investigating the spinning of cellulose fibres (4, 5).

$$C(Re) = 1.327\, Re^{-0.5} \text{ for laminar motion} \qquad [7a]$$

$$C(Re) = 0.074\, Re^{-0.2} \text{ for turbulent motion} \qquad [7b]$$

Putting in eqs. [6, 7a, and 7b] the parameters of an air, the formulas for force gradient result:

$$dF_{\text{aero}}/dx = 9.77 \times 10^{-4}\, d \cdot L^{-0.5}\, V^{1.5} \qquad [7c]$$

for laminar motion

$$dF_{\text{aero}}/dx = 0.98 \times 10^{-4}\, d \cdot L^{-0.2}\, V^{1.8} \qquad [7d]$$

for turbulent motion.

In the conditions usually applied in technological practice, e. g. $L = 450$ cm and $V = 300$–3000 m/min, the *Reynolds* numbers are of the order 10^6–10^7 (transition region). For the estimation of maximal values of F_{aero} in this section the formula [7d] was

used. For the calculation of F_{aero} in the spinning experiments carried out with rather low velocity the formula [7c] was used.

From the above formulas it may be seen that the aerodynamical force strongly increases with fibre velocity V. For the conditions occurring in practice, e. g. for a bundle of 12 fibres each of diameter 0.005 cm, 450 cm long, running with a velocity V = 1000 m/min, F_{aero} amounts to 490 dynes, and makes several percents of the whole drawing force.

The force F_{aero} for any distance x from spinneret should be calculated as an integral of force gradient in the limits from x to L

$$F_{aero} = \text{const.} \int_x^L d \cdot L^{-a} V^{2-a} \, dx \,, \qquad [7e]$$

where $a = 0.5$ and 0.2 for laminar and turbulent motions respectively.

Like F_{grav}, the aerodynamical force has its maximal value at $x = 0$ and decreases to zero at $x = L$.

The constituent F_{aero} is much more important in the case of spinning fibres after the "wet-spinning" procedure. The friction in the viscous liquid bath may be some orders greater than that in an air and is one of the limitations for take-up velocity.

The surface tension of fibre-forming liquid is connected with a force F_{surf}, which tends the liquid stream to shrink and to increase its diameter. Hence it is directed oppositely to the velocity and negative in our treatment.

On the distance x from spinneret, where the stream has a diameter d the force F_{surf} amounts to:

$$F_{surf} = \pi d \cdot \mu \,, \qquad [8]$$

where μ = surface tension.

It may be assumed that the surface tension of a macromolecular, fibre-forming liquid is not greater than that of simple organic liquids of similar constitution. Putting e. g. μ = 50 dynes/cm, F_{surf} results in amount of 50 dynes per 1 cm of fibre perimeter. The maximal values of F_{surf} occur at $x = 0$, where $d = d_0$ – the diameter of spinneret channel.

E. g. for the 12-filaments-yarn spun of a spinneret with channels d_0 = 0,025 cm, the maximal F_{surf} will be of the order of 47 dynes. It is so small as compared with other constituents, that it may be completely neglected in calculations.

In the spinning of fibres of very fluid liquid, the surface tension may come into consideration as a factor tending to split the stream into single drops.

The inertial term F_{inert} – is a force needed to the acceleration of polymer mass from a given velocity V to the final, take-up velocity V_E. This force is, of course, directed oppositely to velocity, hence negative in our treatment.

In the continuous stream:

$$dF_{inert}/dx = W \cdot dV/dx \qquad [9a]$$

and

$$F_{inert,\,x} = W (V_E - V_x) \,. \qquad [9b]$$

The maximal value occurs at $x = 0$ and amounts to $W \cdot (V_E - V_0)$. F_{inert} monotonically decreases along the spinning way till to $x = l_\infty$ where it becomes zero. Dependently on flow intensity W and take-up velocity V_E, F_{inert} in practice may amount to $10–10^3$ dynes.

The rheological force F_{rheo} – is a substantial part of drags connected with fibre formation. F_{rheo} varies along the spinning way according to rheological behaviour of polymer stream, its cross-section, and velocity gradient G. Considering the deformation of polymer stream as a viscous or plastic traction with variable coefficients of viscosity λ (1) the local rheological force $F_{rheo,\,x}$ is given by relations:

$$F_{rheo,\,x} = A \cdot \lambda (x) \cdot \frac{dV}{dx} \qquad [10a]$$

for viscous traction

and

$$F_{rheo,\,x} = A \left[\sigma_y (x) + \lambda (x) \cdot \frac{dV}{dx} \right] \qquad [10b]$$

for plastic traction with a variable yield stress σ_y.

The eqs. [10a] and [10b] comprise the unknown functions $\lambda(x)$ and $\sigma_y(x)$ – the distributions of apparent *Trouton* viscosity and yield stress along the spinning way. Therefore the calculation of F_{rheo}, even when the stream profile is known

$$\left[A (x), \quad \text{and} \quad \frac{dV}{dx} (x) \right],$$

cannot be accomplished. Instead of it, the force F_{rheo} may be determined from the balance of forces as shown below.

The eq. [4] multiplied by an infinitely short element of spinning way dx, with neglecting the constituent F_{surf} may be written:

$$\varrho g \cdot A \, dx - \text{const}\, d \cdot V^2 C(Re) \cdot dx + dF_{rheo} - W \cdot dV = 0 \qquad [11]$$

and after integration in the limits x, L:

$$\int_x^L \varrho g \cdot A \, dx - \text{const} \int_x^L d \cdot V^2 C(Re) \, dx + F_{rheo,\,L} - F_{rheo,\,x} - W (V_E - V_x) = 0 \,. \qquad [12]$$

Besides it is known, that at the end of spinning way ($x = L$) the rheological force $F_{\text{rheo},L}$ is equal to the external, take-up force F_{ext} produced by the winding drum of the take-up device:

$$F_{\text{rheo},L} = F_{\text{ext}} . \qquad [13]$$

The last one can be easily measured with a tensometer at the end of spinning way.

Putting F_{ext} in the eq. [12] we obtain:

$$F_{\text{rheo},x} = F_{\text{ext}} + \int_x^L \varrho\, g\, A\, dx - \text{const} \int_x^L d \cdot V^2 C(Re)\, dx - W\,(V_E - V_x) \qquad [14a]$$

or in other symbols:

$$F_{\text{rheo},x} = F_{\text{ext}} + F_{\text{grav},x} - F_{\text{aero},x} - F_{\text{inert},x} . \qquad [14b]$$

Basing on these formulas, the rheological force, very important for the spinning process, will be calculated in further sections.

The external force F_{ext} – appeared in eq. [14] from the limiting condition [13]. This constituent should be meant as a difference between the sum of drags connected with spinning (sum of negative constituents: rheological, aerodynamical, inertial) and the gravitational force.

When the fibre being spun is rather thick and low viscous, the *additional* force F_{ext} needed to *cooperate* with the gravity in the balancing of drags is small. In some cases the gravitational force may be strong enough to surmount all the drags; then $F_{\text{ext}} = 0$ and we have to do with so-called "gravitational spinning" i. e. with a drawing of stream upon its own weight. The condition for gravitational spinning is:

$$F_{\text{ext}} = 0 \qquad [15a]$$

or

$$F_{\text{grav}} = F_{\text{rheo}} + F_{\text{aero}} + F_{\text{inert}} . \qquad [15b]$$

When $F_{\text{ext}} = 0$ the normal spinning is not possible. The fibre cannot be wound on the drum or bobbin and it makes an appearance if the fibre was not solidified and "flew" as a liquid. The substantial origin of this effect, however, is not "fluidity" of polymer but the lack of external force and stress.

In the case of spinning thin fibres with high viscosities, the sum of drags is much greater than the gravitational force F_{grav} and so is the external force F_{ext}. In most cases in practice the gravitational force is negligible small as compared with F_{ext}. Then:

$$F_{\text{grav}} \ll F_{\text{ext}} \qquad [16a]$$

and

$$F_{\text{ext}} \approx F_{\text{rheo}} + F_{\text{aero}} + F_{\text{inert}} . \qquad [16b]$$

Since F_{ext} is constant on the whole spinning way, in the case described by eq. [16b] the sum of drags is also constant along the way. In other words, the profile of stream and the distribution of diameter, velocity and velocity gradient must be so, that in every point x the sum of drags is constant.

On the contrary, in the first case ($F_{\text{ext}} = 0$) the drawing force, as well as the sum of drags, continuously decreased along the way. From the technical point of view the spinning with higher external forces and constant sum of drags seems to be more steady and to give more even fibres.

The problem of transverse (radial) velocity gradient

The above treatment was based upon the assumption, that the distributions of force, velocity and viscosity were uniform through the stream cross-section. In the following considerations this assumption will be discussed, and consequences are analyzed arising from the radial distribution of polymer viscosity. In the following treatment the hydrodynamical equation will be written in cylindrical coordinates with a condition of symmetry:

$$\partial(f, V, \lambda)/\partial\varphi = 0 .$$

Two problems will be discussed separately:

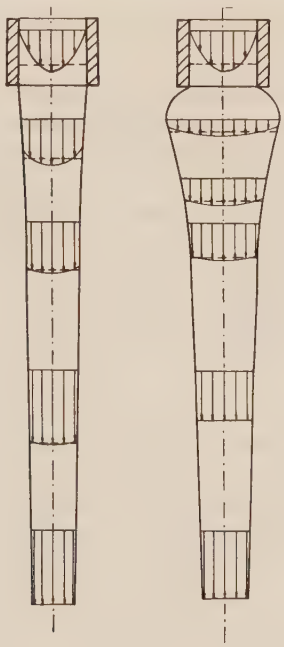
1. The radial velocity distribution in the region placed immediately below the spinneret ("region of equalization").
2. The radial distribution of viscosity, velocity and stress in the farther region, where the conditions of flow in the channel of spinneret do not play any important role ("steady region").

The distribution of stream velocity in the "region of equalization"

The profile of velocity of a viscous liquid flowing through a capillary is parabolic. Such a distribution of velocity is assumed to occur in the channel of spinneret[2]). In the moment when the liquid leaves the spinneret ($x = 0$) disappears the origin of radial velocity distribution: the friction of outer layers on the walls of channel is zero. The process of laminar motion begins to turn: the fast running central layers are now braked by slower peripherical ones, what

[2]) When very short channels are applied, the normal, parabolic profile of velocity cannot be realized; the perfection of velocity distribution within the spinneret channel, however, is quite another problem.

leads to an equalization of velocity through the stream cross-section (fig. 2a). The flow of a viscoelastic, fibre-forming liquid in the short channel of spinneret is accompanied by the effect of stream-broadening and decreasing of average stream velocity (2). That effect results from the relaxation of residual internal stress and, probably, of the disorientation of macromolecules, oriented in the channel. When a definite point of maximal broadening is passed (what evidently corresponds to the complete relaxation and disorientation) begins the process of drawing and increasing the average stream velocity (fig. 2b).



a) b)

Fig. 2. Profiles of stream velocity in the "region of equalization". a) without stream broadening – b) with a stream broadening

It seems to be evident, that the decrease of average velocity in the region of broadening shortens the process of equalization. It may be supposed in normal spinning, that the zone of equalization is of the same order as the zone of broadening, i. e. several millimeters or centimeters. Such processes seem to play no important role in the forming of fibre structure and properties.

The distribution of velocity, viscosity and stress in the "steady region"

In the region, where the spinneret has no influence on the flow, there are two possible origins of deviation from the uniform radial distribution of velocity and stress:

a) the surface forces
b) the radial viscosity gradient.

Amongst the above considered force constituents, there are two acting on the surface of stream only: the aerodynamical drag, and the surface tension. Let us consider the first of them.

Assume, that on the surface of an infinitely short segment dx of stream with diameter d acts force dF_{aero}. The deformation of stream resulting from that action is similar to that occurring in the capillary, while the peripherical layers are braked and slide respectively the central ones.

The maximal tangential stress amounts to:

$$p_{\max} = \frac{dF_{\text{aero}}}{\pi d \cdot dx} \qquad [17a]$$

and the corresponding maximal transverse velocity gradient:

$$D_{\max} = [\partial V/\partial r]_{\max} = \frac{1}{\pi d \cdot \eta} \frac{dF_{\text{aero}}}{dx}. \qquad [17b]$$

Substituting in the eq. [17b] the values of dF_{aero}/dx from eq. [7c, d] it results:

$$D_{\max} = 3{,}11 \times 10^{-4} L^{-0.5} V^{1.5} \eta^{-1} \qquad [18a]$$

for laminar motion

and

$$D_{\max} = 0{,}312 \times 10^{-4} L^{-0.2} V^{1.8} \eta^{-1} \qquad [18b]$$

for turbulent motion.

For the maximal take-up velocities of the order 3000 m/min and minimal stream viscosity $\eta = 1000$ poises the maximal gradient $D_{\max}$ amounts to $10^{-2} - 10^{-3}$ sec^{-1}. The transverse velocity gradients within the channel of spinneret are of the order 10^3–10^5 sec^{-1}, and the parallel velocity gradients occurring in the spinning process of the order 1,0–10^2 sec^{-1}. Hence the effects arising from the surface forces are negligibly small and do not play any important role in the process of spinning. The forces, and the transverse velocity gradients connected with surface tension are even smaller.

Only by wet-spinning, where we have to do with a friction in a liquid, viscous bath, the effects arising from the surface forces may be stronger pronounced.

The radial distribution of viscosity

In the fibre spinning from molten polymers there is always some radial temperature gradient, connected with a gradient of viscosity:

$$(\partial\lambda/\partial r) = \left(\frac{d\lambda}{dT}\right) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right). \qquad [19]$$

Considering the cooling of polymer stream as an unsteady process of heat transfer, the radial temperature gradient may be expressed as a function of *Biot* number Bi, stream radius R, the distance from the stream axis r and the temperature on the axis ($r = 0$), referred to the temperature of surroundings Θ_0 (6):

$$(\partial T/\partial r) = f(Bi, R, r, \Theta_0) . \qquad [20]$$

The starting point for the calculations is the *Heisler*'s diagram of the relation:

$$(\Theta_s/\Theta_0) = \Phi(s, Bi) , \qquad [21]$$

where: $s = r/R$ — relative distance from stream axis

$\Theta_s = T_s - T_{surr}$ = the temperature on the distance s referred to the temperature of surroundings T_{surr}

$\Theta_0 = T_0 - T_{surr}$ = the temperature on the axis ($s = 0$) referred to the temperature of surroundings.

Bi = *Biot* number.

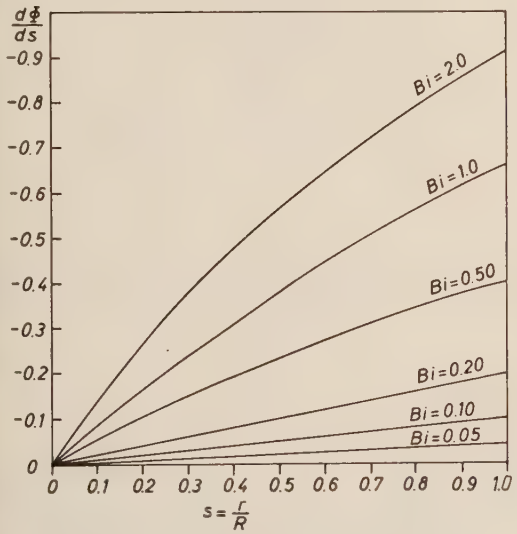


Fig. 3. Function $[d\Phi/ds]_{Bi}$ versus $s = r/R$

In the fig. 3 there is shown the diagram of function $(d\Phi/ds)_{Bi}$, vs. s as obtained from transformation and differentiation of *Heisler*'s diagram. It may be easily shown, that the radial temperature gradient is related to function $(d\Phi/ds)$ by equation:

$$[\partial T/\partial r]_{Bi, R, r, \Theta_0} = \frac{\Theta_0}{R} \cdot \frac{d\Phi}{ds}(Bi, s = r/R) . \qquad [22]$$

The temperature gradient has maximal values in the initial region of cooling (high Θ_0/R ratios) and decreases along the spinning way.

The temperature variation of polymer viscosity may be approximately described by *Eyring-Frenkel* equation:

$$\lambda = A \cdot \exp(E/RT) \qquad [23]$$

hence

$$d\lambda/dT = -EA/RT^2 \cdot \exp(E/RT) = -E/RT^2 \cdot \lambda . \qquad [24]$$

The absolute values of $d\lambda/dT$ increase with decreasing temperature along the spinning way.

In order to estimate the order of magnitude of the maximal radial viscosity gradients occurring in the process of spinning, the conditions on the initial part of the spinning way were considered.

Assume the activation energy of flow $E = 15000$ cal/mole, an absolute temperature $T_0 = 523°$ K and corresponding *Trouton* viscosity $\lambda = 6000$ poises.

The decrease of viscosity per 1° K results from eq. [24]:

$$d\lambda/dT \approx 166 \text{ poises/}° \text{ K} .$$

Assuming fibre radius to be $R = 0.005$ cm, $\Theta_0 = 523 - 298 = 225°$ K, and $Bi = 0.1$ the maximal temperature gradient (on stream surface, $s = 1$) results from eq. [22] with an aid of fig. 3:

$$[d\Phi/ds]_{s=1, Bi=0.1} = 0.105$$

$$[\partial T/\partial r]_{max} \approx 1180° \text{ K/cm}$$

and the maximal viscosity gradient:

$$[\partial\lambda/\partial r]_{max} \approx 1{,}96 \times 10^5 \text{ poises/cm} .$$

Similar, or even greater viscosity gradients along the stream radius may be expected in other spinning procedures. In the spinning after "dry-method" the viscosity gradient is connected with a gradient of polymer concentration:

$$[\partial\lambda/\partial r] = \left(\frac{d\lambda}{dc}\right) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) . \qquad [25]$$

In the spinning after the "wet–method" in a precipitation bath this effect is more complicated because of the coagulation and precipitation of polymer from the solution. Viscosity gradients in "wet-spinning" are probably much greater than those occurring in the melt-or dry-spinning; there is a rigid, outer layer of precipitated polymer, "skin", distinctly separated from the inner, fluid "core".

The "skin-effects" in melt-spinning, if occurring, are only slightly pronounced.

The consequences of the occurrence of radial viscosity gradient

By the non-uniform radial distribution of viscosity, the hydrodynamic equation [1a]

should be written in form:

$$f_x + \eta(x,r)\left[\frac{\partial^2 V_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V_x}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial V_x}{\partial r}\right] - \varrho\frac{\partial V_x}{\partial x}V_x = 0\,. \quad [26]$$

The solution of eq. [26] is rather difficult to obtain. In the present paper only some special cases will be qualitatively discussed.

A non-uniform radial distribution of viscosity excludes the possibility of simultaneously occurring of uniform velocity- and stress-distribution. Two particular cases will be discussed below:

1. uniform stress distribution: $\partial\sigma/\partial r = 0$
2. uniform velocity distribution: $\partial V/dr = 0$

1. Assume that the only force acting on the liquid stream in the direction x is gravity. The condition:

$$\partial f_x/\partial r = 0$$

is automatically fulfilled, and the tensile stress calculated on the area of stream cross-section is constant.

Consider a short, cylindrical segment of stream, consisting of concentrical layers of different, increasing from axis to surface, viscosity (fig. 4).

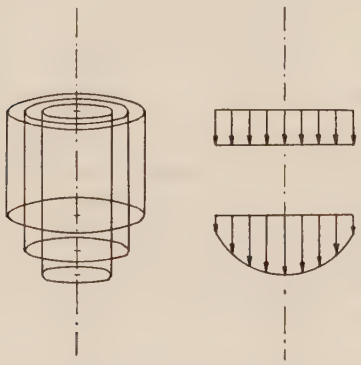


Fig. 4. Model of stream deformation at uniform stress distribution and a radial viscosity gradient; left: stream, right: velocity distribution

Every layer of thickness dr undergoes an action of force

$$dF = 2\pi r \cdot dr\,\sigma\,.$$

When constant stress σ is applied, the velocity gradients G resulting in various layers are different:

$$G(r) = [\partial V/\partial r](r) = \frac{\sigma}{\lambda} \quad [27]$$

and for

$$\partial\lambda/\partial r > 0; \quad \partial G/\partial r < 0\,.$$

The central layers of less viscosity will be stronger deformed than the more viscous peripherical ones. It leads to the mutual sliding of the layers – to the *shearing*.

The force dF acting on the element of cross-section $dA = 2\pi r \cdot dr$ will be distributed between the viscous traction and shearing:

$$dF = 2\pi r \cdot dr \cdot \sigma$$
$$= 2\pi r \cdot dr \cdot \lambda(r)\,G(r) + 2\pi r \cdot dx \cdot \eta(r)\,D(r) \quad [28a]$$

or:

$$dF/dr = 2\pi r\left[\lambda(r)\frac{\partial V_x}{\partial x}dr + \eta(r)\frac{\partial V_x}{\partial r}dx\right]. \quad [28b]$$

It is evident from this simplified model, that the deformation comprises both traction and shearing; besides the parallel velocity gradient G and *Trouton* viscosity λ appear the transverse velocity gradient D and newtonian viscosity. The assumed condition of constant stress which leads to an appearance of transverse velocity gradient can be accomplished only in some special cases: e. g. by infinitely slow (without acceleration) gravitational spinning. The technical spinning process is very far from such conditions. In technology, however, the second case is more important: the uniform velocity distribution.

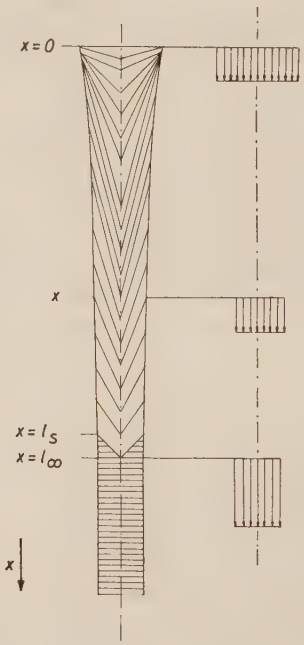


Fig. 5. Model of stream deformation at uniform velocity distribution and a radial viscosity gradient; left: stream, right: velocity distribution

2. Consider the model shown in fig. 5. An axially symmetrical stream consists of thin conical layers of different viscosity. The dashed area determines the solid body which does not undergo deformation in given conditions.

At the distance $x = l_\infty$ the fibre is completely solidified, has a constant diameter d_E, and velocity V_E. The distance l_s determines the beginning of an appearing of solid layer, which gradually grows to $x = l_\infty$.

In the region of solid fibre ($x \geq l_\infty$) the velocity is constant through the cross-section and amounts in every point to V_E. At the beginning of the spinning way ($x = 0$) the velocity is also constant through stream cross-section (for $x = 0$ is assumed here the "point of equalization" below the spinneret).

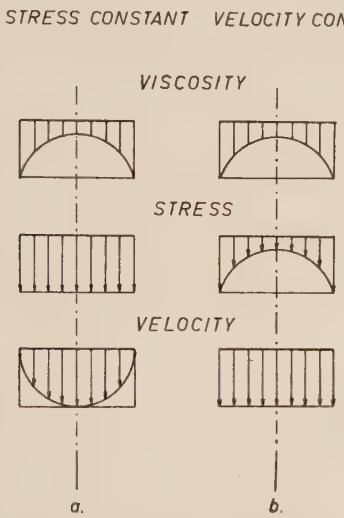


Fig. 6. Scheme of viscosity, stress and velocity distributions. a. stress distribution uniform – b. velocity distribution uniform

Hence, if the condition of continuity is to be fulfilled, in every stream cross-section placed on any distance x from spinneret the velocity V_x must be constant on the stream radius: $\partial V_x / \partial r = 0$. In order to obtain equal deformations in layers of different viscosities a non-uniform distribution of stress is needed.

It was shown, that the uniform distribution of stress brings about a non-uniform distribution of velocity; the uniform distribution of velocity brings about a non-uniform distribution of stress. Those distributions in both cases are schematically drawn in fig. 6. The occurring of different viscosities and stresses at equal deformations in various layers causes a different orientation of macromolecules on various fibre radius [cf. mechanism of orientation (7, 8)]. The more viscous peripherical layers will be more oriented, the central, less viscous ones – less oriented. The radial distribution of viscosity is in fibre spinning process connected with a radial distribution of orientation and with "skin effects".

The forming of a solid layer on the surface of stream ("skin") is especially important in the "wet-spinning" procedure. In the region of "growing skin" ($|l_s, l_\infty|$ in fig. 6) the thin, solid skin transfers the most part of the drawing force. It leads to the strong orientation of the macromolecules in the "skin" on one hand, and makes limits for deformation- and precipitation rates on another one. Similar, but more slightly expressed effects may be expected also in other spinning procedures.

Experimental

The purpose of experiments carried out on polycapronamide fibres was:

1. to determine the external (take-up) force F_{ext} and to calculate the distribution of force constituents, stress and apparent viscosity along the spinning way.
2. To investigate the influence of spinning conditions upon the take-up force, rheological force and stress.

The material (polycapronamide), apparatus, and methods of spinning were described in the first paper (1).

The measurements of force F_{ext} were carried out with an electronic, recording tensiometer TENSOTRON (*f-ma Zimmer*) equipped with measuring heads 10 G and 30 G. The measurements of force F_{ext} were accomplished immediately before the first winding drum

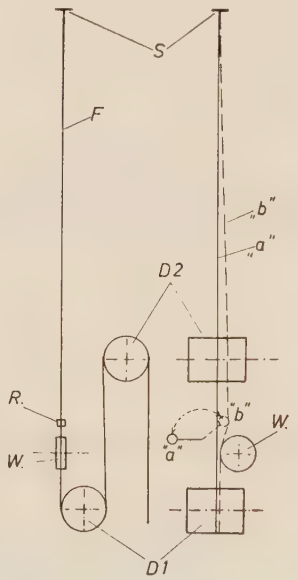


Fig. 7. Scheme of fibre leading system. S – spinneret, F – stream (fibre), D_1, D_2 – winding drums, W – wetting disc, R – leading roll, B – bobbin; position "a" (solid line) – freely running fibre; position "b" (dotted line) – fibre led through the wetting device

D 1 by free-running fibre, without leading through the wetting device or any other drags (see fig. 7, position "*a*"). The measurements of force in technical conditions (fig. 7 position "*b*") were carried out in separate experiments.

Some typical force diagrams as obtained from tensiometer are shown in fig. 16. In the calculations of stress and viscosity the data of stream cross-section A, and velocity gradient G were taken from the first paper (1)

Results and Discussion

The distribution of tensile force, stress and apparent viscosity along the spinning way

In the figs. 8 and 9 the distribution of individual force constituents along the way is shown for two monofilaments:

A 5. gravitational spinning
($F_{ext} = 0$), $Td = 124$ drs; $V_E = 210$ m/min; $L = 450$ cm

A 8. normal spinning
($F_{ext} \neq 0$), $Td = 40$ drs; $V_E = 656$ m/min; $L = 450$ cm.

In the diagrams presented by figs. 8 and 9 the take-up force F_{ext} is a result of direct measurements; the constituents F_{grav}, F_{aero}, F_{inert}, and F_{rheo} were calculated point by point according to formulas [5, 7e, 8, 9b, 14a]. The positive constituents (F_{ext} and F_{grav}) were plotted above, the negative ones (drags): F_{aero}, F_{inert} and F_{rheo}, below the x-axis.

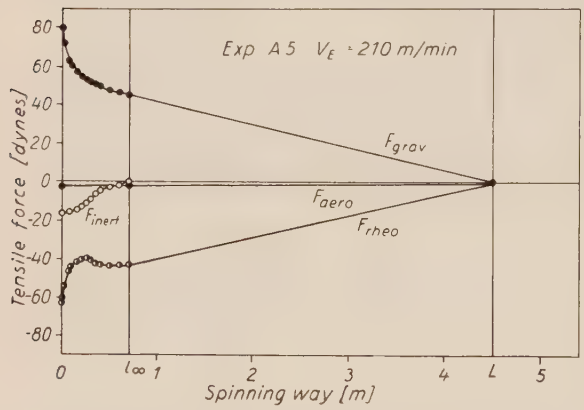


Fig. 8. Distribution of force constituents along the spinning way. Experiment No. A5

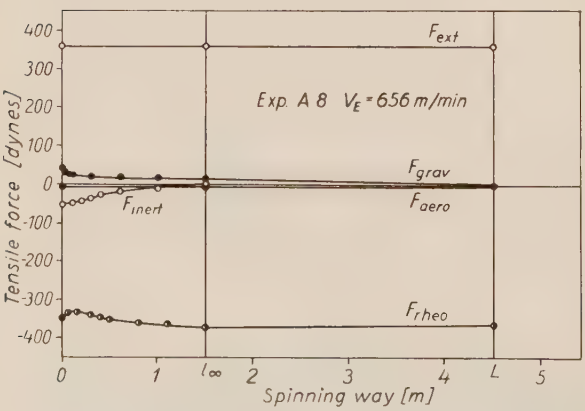


Fig. 9. Distribution of force constituents along the spinning way. Experiment No. A8

It is evident from fig. 8 that in the gravitational spinning the only positive constituent (F_{grav}) strongly decreases along the spinning way. This leads to a similar decrease of rheological force F_{rheo} which makes about 80% sum of drags. Over the distance l_∞ both F_{grav} and F_{rheo} linearily fall to zero at $x = L$.

When a rather thin monofilament is spun (fig. 9) the total drawing force (sum of positive constituents) consists of a constant F_{ext} and a variable F_{grav}. The last one is small as compared with F_{ext} and in its maximal point ($x = 0$) does not exceed 10,3% $F_{tot} = F_{ext} + F_{grav}$. The rheological force F_{rheo} makes about 86,5% sum of drags and is more constant on the way than by gravitational spinning. The extrema visible on the F_{rheo}-curve are connected with variation of other constituents. The force F_{aero}, at given velocities and diameters not exceeding 1–5 dynes, i. e. 1–3% sum of drags, falls in the region 0, l_∞ curvilinearily, and in the region l_∞, L linearily along the way. The force F_{inert}, proportional to the velocity difference, has an inflexion point, corresponding to the maximum of velocity gradient ($x = l_c$) and falls to zero at $x = l_\infty$. The maximal values of F_{inert} do not exceed 12–22% sum of drags.

In the figures 10, 11, 12 there are shown the distributions of stress $\sigma = F_{rheo}/A$, and apparent *Trouton* viscosity $\lambda_a = \sigma/G$ for three spinning experiments described in the first paper (1):

A 5. gravitational spinning,
$Td = 124$ drs; $V_E = 210$ m/min; $L = 450$ cm

A 19. normal spinning,
$Td = 68$ drs; $V_E = 381$ m/min; $L = 450$ cm

A 8. normal spinning,
$Td = 40$ drs; $V_E = 656$ m/min; $L = 450$ cm.

For each experiment the stress has a maximum placed at the point $x = l_\infty$, and over l_∞ linearily decreases. This decrease is expressed the stronger, the thicker the fibre is. In the gravitational spinning A 5 σ falls to zero at $x = L$; in an extreme case of infinitely thin fibre it would be constant above $x = l_\infty$.

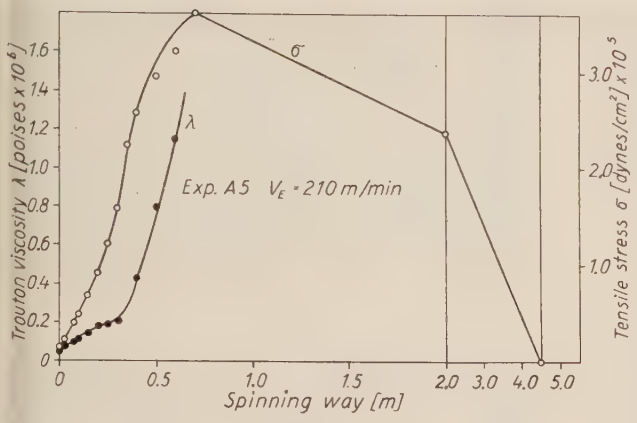


Fig. 10. Distribution of stress and apparent *Trouton* viscosity along the spinning way. Experiment No. A5

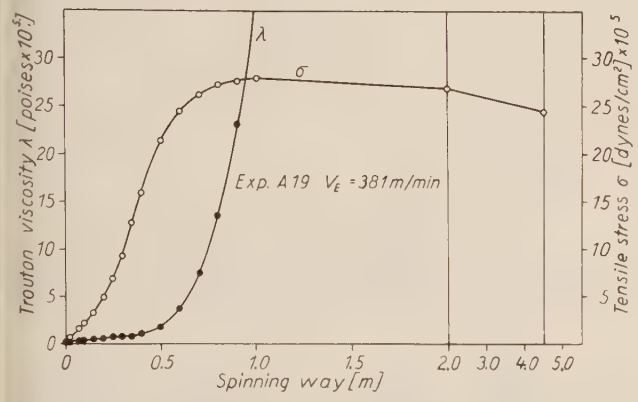


Fig. 11. Distribution of stress and apparent *Trouton* viscosity along the spinning way. Experiment No. A19

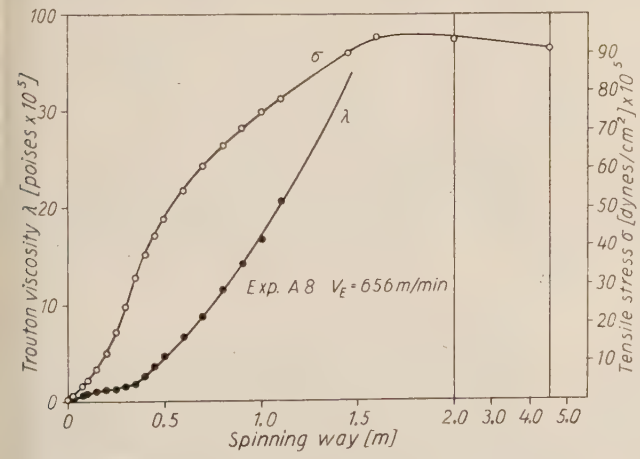


Fig. 12. Distribution of stress and apparent *Trouton* viscosity along the spinning way. Experiment No. A8

It is characteristical for each experiment, that the viscosity variation shows a distinct turn at the distance l_c = 30–35 cm. On this distance a maximum of velocity gradient G was always observed (1). This is an evidence for previously expressed suggestion concerning the transition effects in polymer in this point. All the viscosity-spinning way characteristics are monotonically increasing curves. This increase, postulated in theoretical considerations (1) is a fundamental principle of fibre spinning process.

The effect of spinning conditions upon the take-up force, gravitational force and stress

As comparative characteristics for the force constituents in a given spinning experiment, the maximal values at $x = 0$ were calculated.

The gravitational force F_{grav} was calculated with a simplification, assuming the fibre on the whole way to have constant, final thickness (Td deniers). Hence, for L = 450 cm:

$$F_{\text{grav},0} \approx 0{,}5\, Td \text{ (dynes)}.$$

A similar assumption was taken for aerodynamical force, which was calculated for L = 450 cm and the final velocity V_E, according to formula:

$$F_{\text{aero},0} \approx 0{,}0212\, W^{0.5}\, V_E .$$

The inertial force F_{inert} in the distance $x = 0$ amounts to:

$$F_{\text{inert},0} = W\,(V_E - V_0)$$

and the rheological constituent resulted from the balance of the residual constituents including F_{ext}:

$$F_{\text{rheo},0} = F_{\text{ext}} + F_{\text{grav},0} - F_{\text{aero},0} - F_{\text{inert},0} .$$

In each diagram there are three functions given:

1. the total drawing force (sum of positive constituents):

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{ext}} + F_{\text{grav},0} .$$

2. the rheological force $F_{\text{rheo},0}$

3. the maximal stress $\sigma_{\max}$ calculated on the final cross-section:

$$\sigma_{\max} = F_{\text{rheo},0}/A_{x=l_\infty} .$$

Effect of take-up velocity V_E at constant intensity of flow: W = const.

An increase of take-up velocity V_E at W = const. and variable fibre thickness is accompanied by nearly linear increase of F_{tot} and F_{rheo} (fig. 13). The increase of velocity is here combined with an increase of the rate of cooling due to the increasing ratio: fibre surface/fibre volume. Such changes lead to a decrease of the

gravitational constituent in the total drawing force from 13.8% at $V_E = 332$ m/min and $Td = 78.6$ drs to 0.3% at $V_E = 2860$ m/min and $Td = 9.13$ drs.

Since all the negative constituents (drags) increase nearly linearily with V_E, the rheological force is also a linear function of velocity and amounts to 82 ± 2% of the sum of drags.

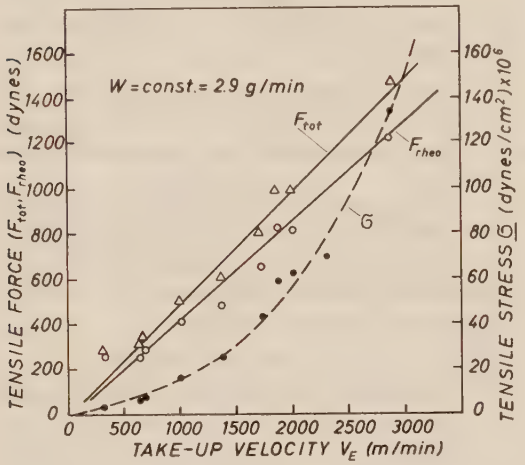


Fig. 13. Dependence of total drawing force, rheological force and stress on the take-up velocity at constant intensity of flow $W = 2.9$ g/min

average fibre (stream) temperature. The observed decrease of stress is a result of two opposite effects: an increase of velocity gradient, and a decrease of average viscosity.

Effect of fibre thickness Td at constant take-up velocity: V_E = const.

The change of fibre thickness (titre-deniers, Td) and naturally its diameter d

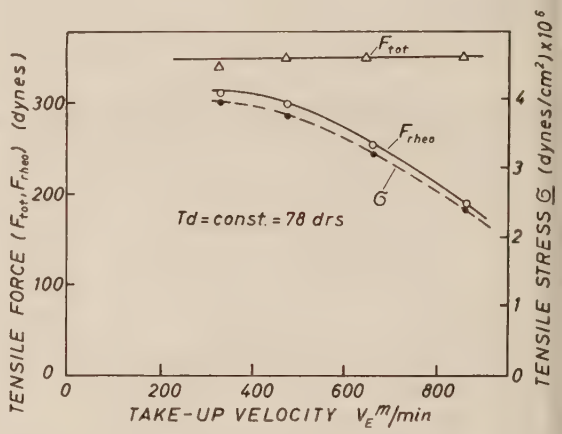


Fig. 14. Dependence of total drawing force, rheological force and stress on the take-up velocity at constant fibre thickness $Td = 78$ drs

The stress increase is more rapid than linear against V_E. This is a result of two equally directed effects: an increase of velocity gradient and an increase of cooling rate, as mentioned above.

Effect of take-up velocity V_E at constant fibre thickness: Td = const.

The change of take-up velocity at constant fibre thickness and variable intensity of flow leads to quite other effects. The total drawing force and naturally the fibre cross-section remain constant, while the rheological force and stress decrease with V_E (fig. 14).

From the analysis of individual constituents it may be seen, that the inertial and aerodynamical forces increase from 9% sum of drags at $V_E = 364$ m/min and $W = 3.15$ g/min to 46% at $V_E = 862$ m/min and $W = 7.55$ g/min. The corresponding decrease of rheological force is given respectively by 91% sum of drags at $V_E = 364$ m/min and 54% at $V_E = 862$ m/min.

An increase of velocity at constant fibre thickness is combined, as a rule, with a decrease of cooling rate and an increase of

was accomplished by increasing the number of dies n in the spinneret at constant intensity of flow W. The increase of number of filaments n is connected with an increase of cooling rate and average viscosity of stream.

As is could be expected, an increase of n brought about an increase of total- and rheological force as well as an increase of stress (see fig. 15).

Simultaneously increased the part of rheological force in the sum of drags from 72.6% at $n = 1$ and $Td = 67.6$ drs to 96.3% at $n = 12$ and $Td = 5.64$ drs. In view of the above said, such a behaviour seems to be quite obvious.

The effect of cooling conditions was investigated also by changing the conditions of air flow in the leading tube. Two spinning experiments were carried out at constant take-up velocity, flow intensity and fibre thickness:

1. with leading tube closed in its lower end and practically immobile air within the tube;
2. with leading tube open in the lower end, and a natural air draught of about 1–2 m/sec speed.

The results for two sets of spinning conditions are shown in table 1.

Table 1

Take-up force F_{ext} (dynes) for various cooling conditions

A: monofilament yarn $Td = 50$ drs; $V_E = 720$ m/min
B: multifilament yarn $Td = 120/12$ drs; $V_E = 866$ m/min

	A	B
1. Leading tube closed, immobile air	400	4900
2. Leading tube open, natural air draught	610	5400

It is evident, that an intensification of cooling, arising from an air draught, leads to an increase of take-up force F_{ext}. Similar effects have been also observed in fibre birefringence (9).

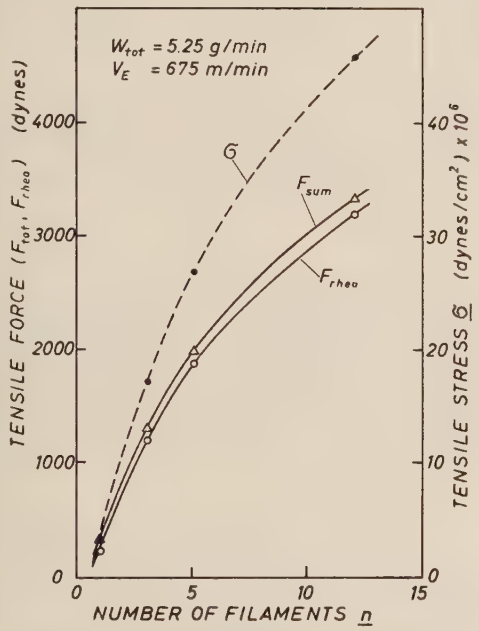


Fig. 15. Dependence of total drawing force, rheological force and stress on the number of filaments, at constant total intensity of flow $W = 5.25$ g min and take-up velocity $V_E = 675$ m/min

The effect of the diameter of spinneret channel d_0 was not observed, when monofilaments of constant thickness and at constant take-up velocity were spun. The take up force oscillated about some average value. This behaviour seems to be clear, since it was formerly found that the diameter d_0 affects but slightly the initial part of the stream. The slight changes of F_{grav} and F_{aero} were not detected by our experiments.

Effect of friction of fibre on the wetting device

All the force data discussed above were obtained from the measurements in which the fibre ran freely between the spinneret and the winding drum. Such a system of experiments was marked in fig. 7 as "position *a*".

In technical conditions the fibre is, as a rule, led through a wetting device, consisting e. g. of a wetting disc (W) and leading roll (R) (fig. 7). In order to establish the effect of friction on those elements, the force measurements were carried out in 3 systems:

1. free running fibre, without wetting (fig. 7 pos. "*a*");
2. fibre wetted by a tangential contact with the wetting disc W but without leading through the roll R;
3. fibre led through the leading roll R and the wetting disc W as in technical practice (fig. 7 pos. "*b*").

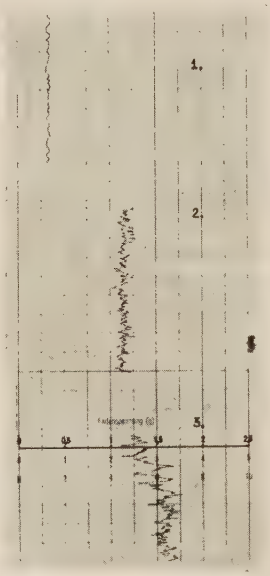


Fig. 16. Tensiometric curves for various systems of fibre leading. 1. – freely running fibre; 2. – fibre tangentially wetted; 3. – fibre led through the leading roll and the wetting disc. (cf. table 2, yarn B)

The results are shown in the table 2 and in fig. 16.

Table 2

Take-up force F_{ext} (dynes) for various systems of fibre leading

A: monofilament yarn $Td = 70$ drs, $V_E = 477$ m/min
B: multifilament yarn $Td = 70/12$ drs; $V_E = 675$ m/min

	A	B
1. Freely running fibre	312	3375
2. Fibre wetted tangentially	1113	4750
3. Fibre led through the roll R and the disc W	1500	8750

It is clearly evident that the forces measured with included wetting device are several

times greater than those found for freely running fibre. Moreover, the inclusion of wetting device leads to an increase of the amplitude of oscillation (see fig. 16). The stress between the elements of wetting device and the winding drum, though greater than the tensile stress σ between the spinneret and the leading roll, seems to have no influence upon the spinning process. In this region fibre should be solid and not undergo an irreversible deformation. The force measurements, however, carried out with included wetting device are incompetent for the conditions of fibre formation. All the force measurements which are thought to characterize the spinning process must be always carried out on a free running fibre without wetting and any other mechanical drags.

The above described relations between the spinning conditions and the tensile stress σ are somewhat similar to those found for spinning conditions and the fibre birefringence (7). The birefringence, like stress, increases with take-up velocity at W = const. For polycapronamide the relation: Δn vs. V_E is a saturation curve, while the relation σ vs. V_E is a concave one. An increase of number of filaments at W = const., V_E = const. leads to an increase of birefringence as well as of stress. A different behaviour occurs by the effect of velocity V_E at constant fibre thickness. In the investigated range of variables, the stress was found to decrease with V_E, while birefringence increased with velocity. Hence the conclusion, suggested in previous works (9) that the tensile stress is more sensitive to the cooling conditions than to the rate of deformation. The birefringence shows an opposite behaviour. The explanation of the mechanism of that phenomenon requires, however, more extensive theoretical and experimental studies.

Some correlation between the degree of orientation (birefringence) and the tensile stress, or take-up force, makes it possible to apply the simple and continuous tensiometric measurements to the observations and control of the spinning process in practice. The force F_{ext} is sensitive as well to the oscillations of take-up velocity as to the hard-measurable changes in cooling conditions, polymer viscosity fluctuations etc. In any way the continuous measurements of take-up force F_{ext} will allow to compare the work of various spinning machines and to find the origins of some disturbances in the technological process.

Conclusions

The theoretical analysis of mechanical effects occurring by fibre spinning process has shown that this process can be approximately treated as a motion of liquid in which the tensor of velocity consists of x-constituents only, and the velocity gradient in the directions of y and z is zero:

$$V = \begin{Bmatrix} V_{xx}, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & 0 \end{Bmatrix}$$

In the discussion of possible origins of the appearing of transverse velocity gradients it was shown that the initially parabolic velocity profile in the channel of spinneret will be equalized in a short distance from spinneret, near the zone of stream broadening. Some small surface forces (aerodynamical drag, surface tension) practically do not affect the velocity distribution. The substantial factor, which should be taken into account is a radial viscosity gradient arising in "melt-spinning" from a temperature gradient, in "dry-spinning" from a concentration gradient, and in a "wet-spinning" from the heterogeneous diffusion processes (gelation, precipitation).

Fibre spinning is a peculiar physical process in which takes place a continuous transition of the flow of a liquid stream in the running of a solid fibre. This feature is common for all spinning procedures while in each one there is another physical origin of this transition:

the cooling and solidification of polymer melt in the "melt-spinning", solvent evaporation in the "dry-spinning", and the gelation and precipitation of polymer in the "wet-spinning" procedure. The main processes connected with fibre formation proceed in the liquid stream. The transition into solid, however, leads to some special features. In the solid polymer the distribution of velocity through fibre cross-section is naturally uniform. In the initial part of liquid polymer stream, the distribution of velocity is uniform too, when the effects of spinneret channel are equalized. Hence, as a consequence of the principle of continuity, in any transverse stream cross-section will occur a uniform distribution of velocity.

At such conditions, the radial viscosity gradient leads not to an appearance of radial velocity gradient, but to the corresponding stress distribution. As a result of it, appears in the final fibre a non-uniform radial distribution of the degree of orientation, in

some cases combined with so-called "skin-effects".

The theoretical analysis of force constituents and the experimental data obtained from polycapronamide led to an estimation of the relative importance of various factors in spinning conditions. Some analogies between the tensile stress and fibre birefringence threw a little light upon the mechanism of structural processes.

The experimentally determined distribution of *Trouton* viscosity along the spinning way confirmed our former assumptions about the significance of maxima in the velocity gradient distributions. All the curves: viscosity vs. spinning way are monotonically increasing and show a distinct turn in the point corresponding to the maximum of velocity gradient.

Acknowledgement

The author wishes to express his gratitude to Mrs. *R. Takserman* for many helpful discussions held during the writing of this paper.

Summary

The general theoretical analysis of mechanical effects in the fibre spinning process based upon hydrodynamics has been given. The possibilities of an occuring of radial velocity gradient, and effects connected with the radial viscosity distribution have been discussed. The tensile force and its constituents: the external take-up force, gravitational force, aerodynamical drag, surface tension, and inertial constituent have been analyzed and discussed.

For melt-spun polyamide fibres the direct measurements of take-up force have been carried out and calculated the distributions of stress and viscosity along the spinning way.

The effects of take-up velocity, fibre thickness, cooling intensity and friction on the wetting device upon the take-up force, rheological force and stress have been investigated and discussed.

Zusammenfassung

Eine allgemeine theoretische Analyse der mechanischen Effekte beim Faserspinnprozeß, begründet auf die Hydrodynamik, wird gegeben. Die Möglichkeit des Auftretens radialer Geschwindigkeitsgradienten und die Effekte, verbunden mit der radialen Viskositätsverteilung, werden diskutiert. Die Zugspannung und ihre Anteile: die äußere Abzugskraft, die Schwerkraft, aerodynamische Reibung, Oberflächenspannung und Trägheitswirkung werden analysiert und diskutiert.

Für Polyamidfasern nach dem Schmelzspinnverfahren wurden direkte Messungen der Abzugskraft ausgeführt und die Verteilung von Spannung und Viskosität längs des Spinnweges berechnet.

Die Effekte von Abzugsgeschwindigkeit, Faserdicke, Abkühlung und Reibung an der Befeuchtungseinrichtung auf die Abzugskraft, die Fließkraft und die Spannung werden untersucht und diskutiert.

References

1) *Ziabicki, A.* and *K. Kędzierska*, Kolloid-Z. **171**, 51 (1960).
2) *Ziabicki, A.* and *K. Kędzierska*, ibid. **171**, 111 (1960).
3) *Prandtl, L.*, Führer durch die Strömungslehre (Braunschweig 1949).
6) *Ziabicki, A.* and *K. Kędzierska*, Chem. Stosowana (Wrocław) **1960**, No. 2, 151.
7) *Ziabicki, A.* and *K. Kędzierska*, J. Appl. Polymer Sci. **2**, 14 (1959).
8) *Ziabicki, A.*, ibid. **2**, 24 (1959).
9) *Ziabicki, A.*, Dissertation (Łódź 1959).

From Department of Physics, Faculty of Science, Kyushu University, and Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Note on the Dielectric Relaxation Distribution Function in High Polymers

By Kaoru Yamafuji and Yōichi Ishida

With 2 figures

(Received July 29, 1960)

The shape of the dielectric relaxation time spectrum, $L_\varepsilon(\tau)$, for the solid high polymer seems to have the following distinguishable characteristics compared with the mechanical retardation time spectrum, $L_m(\tau)$:

(1) The gradient of $L_\varepsilon(\tau)$ is, in general, much sharper than that of $L_m(\tau)$ especially for the amorphous polymer. The values of the *Cole*'s parameters, $\bar{\beta}$, for the dielectric dispersions in various polymers are plotted against the temperature in fig. 1, where the $\bar{g}$, the mean gradients of the log $L_\varepsilon(\tau)$ vs. log τ curves corresponding to $\bar{\beta}$, are also plotted on the right hand side. In the amorphous polymers such as polymethylacrylate (PMA), polybutylmethacrylate (PBMA) and polyvinylacetate (PVAc), the values of $\bar{g}$, for the dielectric α-dispersions are nearly equal to 1 or so. These values of $\bar{g}$ are much larger than $^1/_2$, which is known as the value for the mechanical α-dispersion. On the other hand, the values of $\bar{g}$ for the dielectric α-dispersion in the crystalline polymers such as polymonochlorotrifluoro-

ethylene (PCFE) and polyethylene-terephthalate (PET) are about 0.2 or so. It is known that the mechanical retardation time spectrum for the crystalline polymer is also broader than that for the amorphous one. While the $\bar{g}$ for the dielectric β-dispersions are about 0.2 or so both in the cases of the amorphous and the crystalline polymers, the $\bar{g}$ of the dielectric α-dispersions show the values between 0.2 for the crystalline polymers and 1 for the amorphous ones. It is

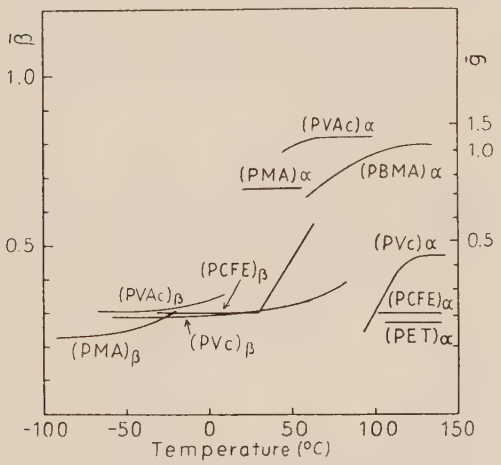


Fig. 1. Temperature dependence of $\bar{\beta}$ or $\bar{g}$, where suffix α and β means respectively α- and β-dispersion

unfortunate that we have no information about the retardation time spectrum of the mechanical β-dispersion. It is to be noted that these comparisons must be made in the temperature range except the transition temperature range near T_g.

(2) The curves of log $L_\varepsilon(\tau)$ vs. log τ are, in general, rather symmetrical, which is in marked contrast to the unsymmetrical shape of $L_m(\tau)$. Although the $L_\varepsilon(\tau)$ for the α-dispersion in PMA reported by *Ferry* et al. (1) are considerably unsymmetrical, the gentle slope on the side of shorter relaxation time might be due to the contribution of the tail of the β-dispersion, which could be seen clearly in fig. 2. The $\varepsilon''/\varepsilon''_{max}$ for the dielectric α-dispersion in PMA is plotted against $\log \tau/\tau_0$ in fig. 2. The higher temperature becomes the smaller becomes the gradient on the side of shorter relaxation time, whereas the inclination on the side of longer relaxation time does not change as temperature increases.

The retardation time spectrum for the mechanical α-dispersion has been discussed with the aid of the *Rouse* model. Especially, the fact that the slope of the so-called "wedge type" spectrum characteristic of the amorphous polymer is nearly $^1/_2$ in log-log scale was neatly explained with the aid of this model, and is said to be the fundamental property of the amorphous polymer (2) so far as the *Rouse* model is employed. In fact, the average coordinate equation has very similar form to the lattice vibrational one under some appropriate assumptions. In the one-dimensional *Rouse* model, for instance, the average coordinate equation of the j-th submolecule is given by (at $t > 0$)

$$(1/\tau)\,\zeta\, x_j + \alpha\,(x_{j+1} - x_j) - \alpha\,(x_j - x_{j-1}) = 0\,, \quad [1]$$

if we apply the external force, $F_j(t)$, adiabatically at $t = -\infty$ and remove it at $t = 0$. Eq. [1] is of the same form as the *Born-Karman* equation for the one-dimensional perfect lattice except that M and $-\omega^2$ are replaced by ζ and $1/\tau$, respectively. Then eq. [1] must lead to a spectrum of τ in which $-1/\tau$ is substituted into the well known lattice vibrational spectrum,

$$G(\omega^2) = \pi^{-1}\,\omega^{-1}\,(\omega_L{}^2 - \omega^2)^{-1/2}\,,$$

in place of ω^2. That is,

$$L(\tau) = \pi^{-1}\,\tau_\alpha^{-1/2}\,(\tau - \tau_\alpha)^{1/2}\,,$$

where τ_α is $1/\omega_L{}^2$. This is just the same as the wedge type spectrum derived by *Rouse*. The close relation between the lattice vibrational spectrum and the retardation time spectrum for the *Rouse* model may also exist in more complicated cases. Since the authors do not know the lattice vibrational spectrum which has a similar shape to the dielectric relaxation time spectrum and, furthermore, the $L_m(\tau)$ calculated from the

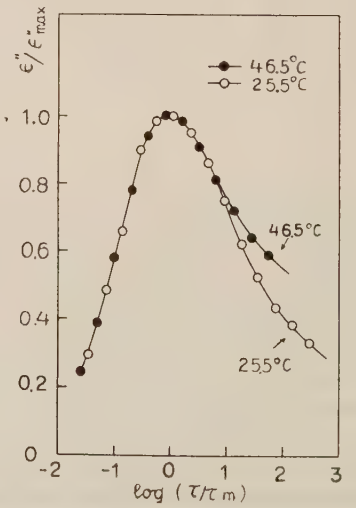


Fig. 2. Superposition of normalized α-loss curves

Rouse model seems to have actually unsymmetrical shape both in the cases of the amorphous and the crystalline polymers, (3) it may be concluded that the *Rouse* model is not so appropriate for the discussion of the dielectric relaxation time spectrum as in the case of mechanical relaxation phenomenon. On the other hand, the relaxation time spectrum calculated by *Kirkwood* and *Fuoss* (4) has the value 0.66 for $\bar{\beta}$ and also has the symmetrical form, and hence may be rather good approximation for the dielectric α-dispersion in the amorphous polymer in these respects. At any rate, the theories for the dielectric α-dispersion in the crystalline polymer and for the dielectric β-dispersion have not yet been established and will be the next subject of investigation.

The authors wish to thank Prof. *M. Takayanagi*, Prof. *F. Irie* and Prof. *T. Tanaka* of Kyushu University for their helpful discussions.

References

1) *Ferry, J. D., M. L. Williams, E. R. Fitzgerald*, J. Phys. Chem. **59**, 403 (1955).
2) *Miyake, A.*, J. Polym. Sci. **22**, 560 (1956).
3) *Nakada, O., Y. Chikahisa*, Progr. Theor. Phys. Suppl. No. **10**, 36 (1959).
4) *Kirkwood, J. G., R. M. Fuoss*, J. Chem. Phys. **2**, 329 (1941).

From the Fine Particles Research Section, Armour Research Foundation, Chicago, Illinois (U S A)

Particle Trajectories and Adherence to Cylindrical Sticky Surfaces

By J. Rosinski and C. Nagamoto

With 4 figures in 6 details and 2 tables

(Received August 19, 1960)

Introduction

A sticky surface exposed to an aerosol stream becomes covered with solid particles at a specific rate. A solid particle approaching the surface strikes an unoccupied spot and sticks to it. If the particle strikes another particle already present on the surface, it is deflected downward so that it subsequently strikes the surface and sticks, or the particle is deflected backward into the gas stream and carried off.

The adherence of solid particles to cylindrical sticky surfaces was investigated in this work. The possibility of particles bouncing off the surface was not considered although this phenomenon does occur, especially when particles of large momentum strike the collecting surface at an angle approaching 0°.

Adhesion of particles to solid and liquid surfaces has been investigated by a number of workers (1–5). The sticking probability of particles of different sizes to various types of surfaces has been studied also (6–10). Adherence of dry solid particles to flat sticky surfaces in the absence of electrostatic forces has been studied theoretically and experimentally (11).

Experimental Methods

Apparatus—A low-velocity wind tunnel 1.5 m × 1.5 m × 10 m was used. It was equipped with a channeling and flow-straightening grid. All parts of the apparatus made of dielectric were coated with a film of antistatic fluid (Merix Chemical Company, Chicago, Illinois), and all metal parts were properly grounded. Experiments were performed at relative humidities above 70% to prevent formation of an excessive electrostatic charge on the tracer particles during aerosol transport (10). Several air velocities were used.

Tracer—The tracers used were fluorescent zinc sulfide powders NJZ 2330 and NJZ 2210 (New Jersey Zinc, Inc.); the density was 4.1 g/cm³. The size distribution of the particles and the number collected were determined with an ultraviolet microscope. The dose by number was estimated by a dilution method (12).

Collecting Surface—Particles were collected on a polished aluminium film covered with a thin film of soft adhesive. This collecting surface was mounted on a 1-cm-diameter metal cylinder 1 m long. The cylinder was positioned vertically in the wind tunnel, with its long axis, Z, at a right angle to the flow.

Theoretical Discussion

Consider a cylinder covered with a soft adhesive material exposed at a right angle to an airflow of uniform spherical particles of constant concentration. The lines of approach of the particles are deflected due to distortion of streamlines in the airflow. The trajectories of the particles are in a plane parallel to a horizontal X-Y plane. The angle of approach, β, is the angle between the particle trajectory and the tangent at the point of collision, P. P is positioned on the surface of the cylinder at angle α.

The following notation is used:

t = time
α = position on the surface of the cylinder
β = actual angle of approach (angle between the trajectory of the particle and the tangent at the point of collision)
γ = angle corresponding to the blocked arc
θ = any angle
d = particle diameter
d_s = mean surface diameter by microscopic count, $\sqrt{\Sigma n\, d^2/\Sigma n}$
R = radius of the cylinder
D = diameter of the cylinder
L = length of the cylinder
F = flux, or number of particles approaching per unit time per unit area
$N_{\alpha t}$ number of particles at position α at time t
N_{tt} = total number of particles on the exposed surface of the cylinder at time t
a = area blocked by a single particle of diameter d
B = fraction of unit area blocked at time t and angle α
X, Y, Z = axes of the cylinder
R_{ec} = *Reynold*'s number for the cylinder
$\bar{u}$ = airflow velocity.

The particles strike a unit area of the surface positioned at angle α at the rate of $F \sin \alpha$. The change in fraction of area blocked in time is

$$\frac{dB}{dt} = (1 - B)\, a\, F \sin \alpha \qquad [1]$$

and

$$B = 1 - \exp(-a\, F\, t \sin \alpha)\,. \qquad [2]$$

The number of particles on the surface of the cylinder between angles α_2 and α_1 at time t is

$$N_{\alpha t} = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{B}{a} L\, R\, d\alpha$$

$$= \frac{2\, L\, R}{\pi\, d^2}\left[1 - \exp\left(-\frac{\pi\, d^2 F\, t}{2}\right)\right](-\cos \alpha)\Big|_{\alpha_1}^{\alpha_2}, \qquad [3]$$

where

$$a = \frac{\pi\, d^2}{2 \sin \alpha}\,. \qquad [4]$$

Eq. [4], as previously derived (11), is the area blocked by a stationary sphere of diameter d present on a flat surface, where it is bombarded by identical spheres approaching at angle α. Eq. [2] is therefore valid only for small values of d/D, the ratio of particle diameter to cylinder diameter. The area blocked by a spherical particle present on a cylindrical surface is slightly larger than $[\pi\, d^2/2 \sin \alpha]$, and the difference should appear only when α is small and d/D is large.

The total number of particles on the surface of the cylinder exposed to flow is

$$N_{tt} = 2\, L\, R \int_0^{90} \frac{B}{a}\, d\alpha$$

$$= \frac{2\, L\, D}{\pi\, d^2}\left[1 - \exp(-0.5\, \pi\, d^2\, F\, t)\right]. \qquad [5]$$

As Ft increases (condition of saturation), N_t approaches N_∞.

$$N_{\alpha\infty} = \frac{L\, D}{\pi\, d^2}(-\cos \alpha)\Big|_{\alpha_1}^{\alpha_2} \qquad [6]$$

and

$$N_{t\infty} = \frac{2\, L\, D}{\pi\, d^2}\,. \qquad [7]$$

Experimental Results and Discussion

Inertia of the particle is the primary cause of its deflection from the streamlines of airflow and its subsequent collision with an obstacle, in this case a right-circular cylinder. The collection efficiency, E, is defined as the ratio of the number of particles striking and being collected by the cylinder to the flux of particles corresponding to the cylinder. The collection efficiency is a function of the inertia parameter, the *Reynold*'s number and the ratio of particle diameter to cylinder diameter.

This study, however, is not concerned with the collection efficiency. Actually it is a special case of deposition of a monolayer of dry solid particles upon a cylindrical surface exposed to aerosol flow. The number of particles being deposited on the sticky film changes continuously, and the area available for capture diminishes as the surface of the cylinder becomes saturated with captured particles. At the saturation point all the particles which strike the surface bounce off. The cylindrical surface is covered symmetrically with reference to the X-Z plane. From the area covered at any position corresponding to angle α (point P, fig. 1), the actual angle of approach, β, was calculated by using eq. [6]. It can also be determined from eq. [3]. The particle trajectories behind the cylinder and the distribution of turbulent eddies were also studied from the available data and theory.

The number of particles and the area covered were determined for an experimental area equal to $L \times \frac{\pi R \Theta}{180}$. The arc corresponded to $\theta = 1°$, $^1/_2{}°$ being taken on both sides of position α. The length was varied with the tracer to insure accuracy of counts, which

were made at symmetrical positions of the cylinder. They varied less than $\pm$ 5%.

The area of arc AB, blocked by a spherical particle located at point A, should be free of particles (fig. 1). Deposition on this area was not detected with particles 48.6 and 121.3 microns in diameter. For particles of 3.81 microns in diameter, a free area was also found but deposition occurred subsequently. Results of the experiments are given in tables 1 and 2 and fig. 2 and 3.

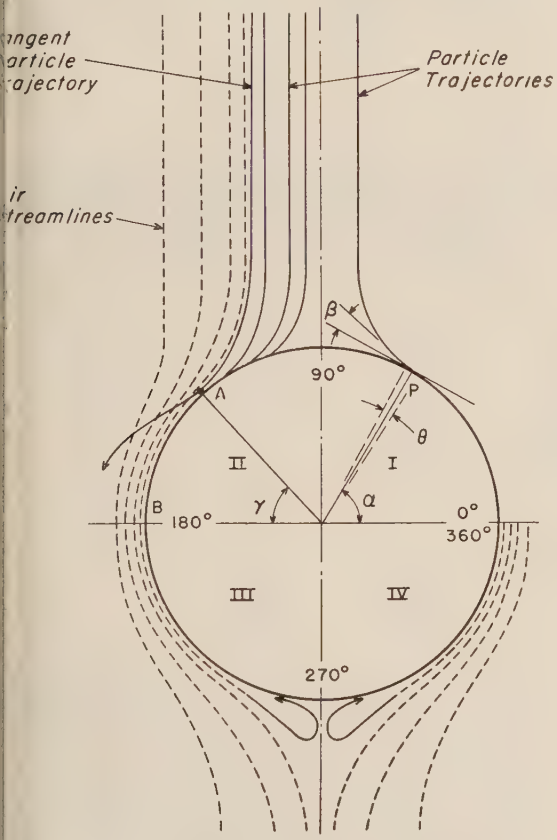


Fig. 1. Air Streamlines and Particle Trajectories for a Right-Circular Cylinder

The result of the experiments gave a fair idea of the particle trajectories at the time of collision with the surface. If particles can follow undistorted streamlines of airflow, they should cover the exposed area according to the column A_c in table 1. As expected, the largest particles were deflected the least from streamlines.

Eddy formation in the wake of the cylinder was studied with particles of a mean surface diameter of 2.03 microns (fig. 3). For a flow of 726 cm/sec, maximum deposition was observed at symmetrical positions 250–290°. Deposition then decreased and leveled off at 210°. At 200° a secondary peak occurred. For a flow of 518 cm/sec, maximum deposition was at 260°, and a number of secondary peaks were observed between 230 and 200°. At 208 cm/sec, a single peak was found at

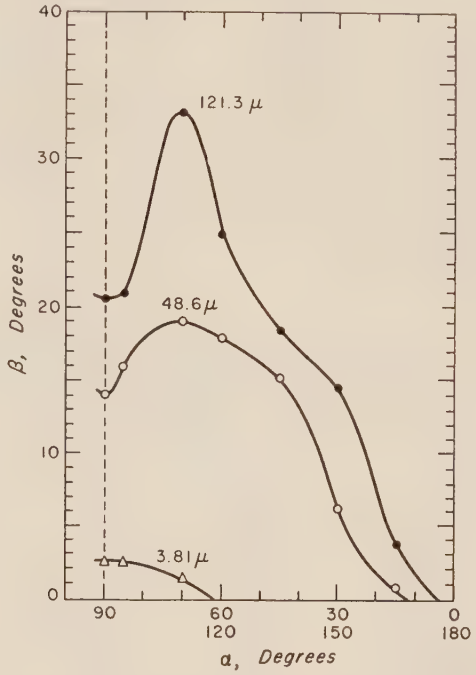


Fig. 2. Angle of Approach (β) as a Function of Position (α) and Size of Particles at an Airflow of 305 cm/sec

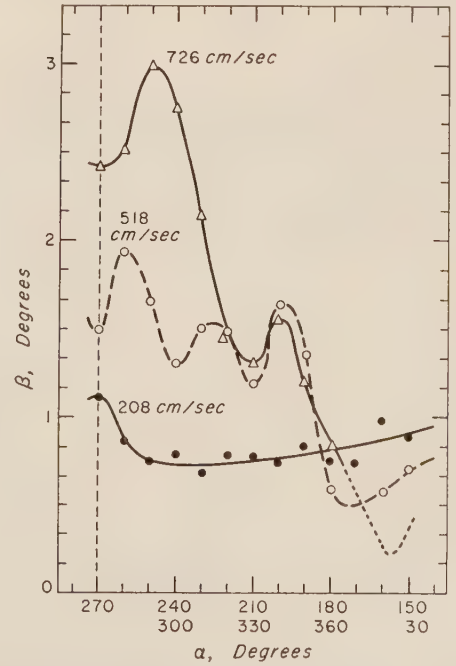


Fig. 3. Angle of Approach (β) as a Function of Position (α) and Airflow Velocity with Particles of 2.03 Microns in Diameter

Table 1

Percent of Area Covered Calculated (A_c) and Experimentally Determined (A_{ex}) and Angle of Approach (β) as a Function of Position (α) at Conditions of Saturation [Airflow Velocity ($\bar{u}$) = 305 cm/sec; R_{ec} = 2.0 × 10^3]

Position, α	A_c, %	d_s: 121.3 microns γ: 12° 20′		48.6 microns 17° 55′		3.81 microns 64° 27′	
		A_{ex}, %	β	A_{ex}, %	β	A_{ex}, %	β
90°	49.85	17.6	20° 36′	12.1	14° 00′	2.28	2° 37′
85°, 95°	49.56	17.7	20° 45′	16.4	16° 58′	2.20	2° 31′
70°, 110°	47.00	27.3	33° 04′	16.2	18° 53′	1.39	1° 35′
60°, 120°	43.23	20.9	24° 40′	15.3	17° 49′		
45°, 135°	35.53	15.6	18° 09′	13.0	15° 04′		
30°, 150°	25.21	12.4	14° 22′	5.3	6° 05′		
15°, 165°	12.89	3.2	3° 41′	0.4	0° 29′		
0°–90°	31.83	13.4		9.0		0.33	
0°–12° 20′		0.0					
0°–17° 55′				0.0			
0°–64° 27′						0.02	

Table 2

Percent of Area Covered Experimentally Determined (A_{ex}) and Angle of Approach (β) as a Function of Position (α) and Airflow Velocity ($\bar{u}$) at Conditions of Saturation (Mean Surface Diameter = 2.03 Microns)

Position, α	$\bar{u}$: 208 cm/sec R_{ec}: 1.4 × 10^3		518 cm/sec 3.4 × 10^3		726 cm/sec 4.8 × 10^3	
	A_{ex}, %	β	A_{ex}, %	β	A_{ex}, %	β
270°	0.99	1° 07′	1.31	1° 30′	2.13	2° 25′
260°, 280°	0.82	0° 53′	1.66	1° 55′	2.19	2° 30′
250°, 290°	0.64	0° 44′	1.43	1° 39′	2.60	2° 59′
240°, 300°	0.70	0° 47′	1.11	1° 18′	2.39	2° 44′
230°, 310°	0.58	0° 41′	1.31	1° 30′	1.87	2° 08′
220°, 320°	0.70	0° 47′	1.28	1° 29′	1.26	1° 27′
210°, 330°	0.70	0° 47′	1.17	1° 21′	1.28	1° 28′
200°, 340°	0.64	0° 44′	1.40	1° 38′	1.37	1° 34′
190°, 350°	0.73	0° 50′	1.17	1° 21′	1.02	1° 11′
180°, 360°	0.67	0° 45′	0.53	0° 35′	0.73	0° 50′
170°, 10°	0.67	0° 45′	0.32		0.35	
160°, 20°	0.85	0° 59′	0.50	0° 34′	0.09	
150°, 30°	0.82	0° 53′	0.58	0° 41′	0.23	

270°. It is seen from fig. 3 that the size of a primary eddy formed in the wake increased with velocity of airflow. It seems that deposition over the unexposed surface in the wake of the cylinder is due to three mechanisms: (a) a primary eddy in the region of 270°, (b) secondary eddies in the region of 200–240°, and (c) direct deposition due to electrostatic attraction and microturbulence caused by surface roughness. The size and number of secondary eddies is a function of airflow. The almost uniform deposition found at the lowest airflow, 208 cm/sec, is attributed to the residual electrostatic charge present on the particles. A similar effect was observed during deposition on a flat sticky surface (10).

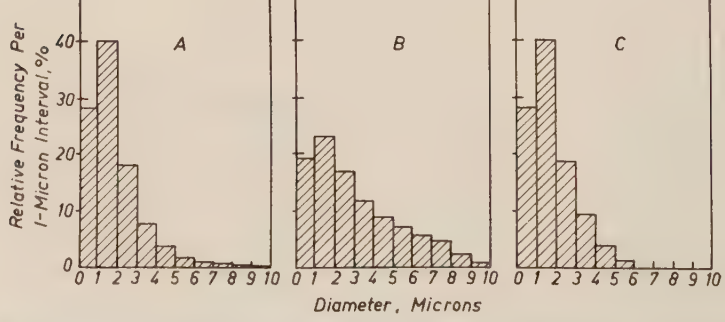


Fig. 4. Size Distribution of 2210 NJZ Tracer. A = dispersed particles, B = particles deposited on exposed area (0–180°), C = particles deposited in the wake of the cylinder (180–360°)

The phenomenon of size separation was observed during the experiments. The surface of a cylinder was exposed to 2210 NJZ tracer and the size distribution of the dispersed particles deposited on the front surface (1–180°) was found to be different from that collected in the wake (180–360°). The size distributions are shown in fig. 4.

Acknowledgement

The work was sponsored by Armour Research Foundation of Illinois Institute of Technology. The authors wish to thank *T. Rymarz* for his helpful discussions.

Abstract

An equation estimating the number of particles deposited on a cylindrical sticky surface was derived. The angles of approach of the particles to the cylindrical surface were experimentally determined. The experiments were performed at conditions preventing formation of an excessive electrostatic charge on the collecting surface and on the particles. Under these conditions deposition of a single layer of particles was observed.

Zusammenfassung

Eine Gleichung zur Bestimmung der Zahl der Teilchen, die an einer zylindrischen, klebrigen Oberfläche niedergeschlagen werden, wird abgeleitet. Die Bahnen der Teilchen wurden experimentell festgestellt. Auswirkung etwaiger elektrostatischer Effekte wurde soweit wie möglich vermieden, sowohl an der klebrigen Auffangfläche als für die Teilchen. Unter diesen Bedingungen wurde die Entstehung einer einfachen Niederschlagsschicht von Teilchen beobachtet.

References

1) *Albrecht, F.*, Physik, *Z.* **32**, 48 (1931).
2) *Davis, C. N.*, Inst. Mech. Engrs. (London), Proc. (b) **1B**, 185 (1952).
3) *Friedlander, S. K.*, J. Amer. Inst. Chem. Eng. **3**, 43 (1957).
4) *Jordan, D. W.*, Brit. J. Appl. Phys. **3**, 194 (1954).
5) *Ranz, W. E.* and *J. B. Wong*, Ind. Eng. Chem. **44**, 1371 (1952).
6) *Gallily, I.* and *V. K. LaMer*, J. Phys. Chem. **62**, 1295 (1958).
7) *Gillespie, T.*, J. Colloid Sci. **10**, 266 (1955).
8) *Gillespie, T.* and *E. Rideal*, J. Colloid Sci. **10**, 281 (1955).
9) *McCully, C. R., M. A. Fisher, G. Langer, J. Rosinski, H. Glaess* and *D. Werle*, Ind. Eng. Chem. **48**, 1512 (1956).
10) *Rosinski, J.*, Trans. Amer. Geophys. Union **38**, 857–863 (1957).
11) *Rosinski, J., C. Nagamoto* and *A. Ungar*, Kolloid-Z. **164**, 26 (1959).
12) *Rosinski, J., H. G. Glaess* and *C. R. McCully*, Anal. Chem. **38**, 486 (1956).

From the Laboratory of Soils and Fertilizers, Agricultural State University, Wageningen (Netherlands)

The Pressure Filtrate of Colloidal Suspensions

I. Theoretical Considerations

By G. H. Bolt

With 6 figures and 1 table

(Received June 13, 1960)

High pressure filtration of colloidal suspensions is of interest as a mean for the isolation of the equilibrium solution from these suspensions. Especially at high colloid concentration this method seems attractive because it does not involve the unavoidable dilution accompanying dialysis; furthermore filtration is much faster than dialysis. Aside from this application pressure filtration may be used for the removal of molecular impurities present in the suspension, including electrolytes. For this purpose dialysis is sometimes not recommendable because of the tendency of charged colloids to accumulate di- and polyvalent ions still present in the large excess of dialysis liquid (usually water) employed. As will be shown below, pressure filtration can be a very efficient method for the removal of electrolytes from aqueous suspensions because the negative adsorption of co-ions by the colloid causes a preferential removal of salts in comparison to that of the solvent.

The use of the pressure filtrate for the purpose of determining the composition of the equilibrium solution is, however, subject to severe limitations. Thus the negative adsorption of co-ions by charged colloids will eventually cause a decrease in the electrolyte concentration of the filtrate, the excess of counterions above the amount of co-ions present in the suspension being forced to stay with the colloid. As a result the filtrate composition will often be different from that of the equilibrium composition. The actual shape of the curve relating the concentration of the filtrate to the liquid content of the suspension depends on several factors, viz. the distribution of co-ions in the suspension, the conditions of filtration and the properties of the filter. In the following sections some extreme cases will be worked out. Actual conditions may not be as extreme as those pertaining to the system treated; nevertheless these examples should provide an insight in the effects to be expected under experimental conditions.

The general approach may be outlined as follows. Defining the variables:

A = total amount of co-ions present in the suspension, in mmole per me of colloid.

V = amount of solvent present in the suspension, in cm³ per me of colloid.

C_f = concentration of co-ions in the filtrate, in mmole per cm³,

one finds that

$$C_f = \frac{dA}{dV}. \qquad [1]$$

In order to solve this equation both A and V must be expressed in common variables. As will be shown, the proper variables for this purpose are the concentration of the co-ion in the equilibrium solution, C_e, and a parameter characterizing the degree of interaction between the electric fields of the individual particles, k, to be defined explicitly for the systems treated. Furthermore C_f must be related to C_e, the relationship depending on the conditions of filtration and the selectivity of the membrane with respect to solvent and ions.

The following systems will be considered:

1. Suspensions containing relatively large particles with a high and constant charge density, leading to a heterogeneous distribution of the charges in the system according to the diffuse layer of counter- and co-ions described by the *Gouy-Chapman* theory (5).

2. Suspensions containing a fairly high concentration of relatively small particles with a low and constant charge density, leading to a homogeneous distribution of colloid charges and ionic charges throughout the suspension, as used in the classical *Donnan* theory (4).

For both systems two methods of filtration are worked out, viz.:

a) The filtrate is collected dropwise, the filtration taking place at a sufficiently low rate to allow continuous re-equilibration between the suspension and the filtrate.

b) The filtrate is collected in small drops, the filtration being so fast that the suspension remains in equilibrium with its original equilibrium solution.

Finally the effect of the filter is taken into account by distinguishing between filters which are equally pervious to solvent and ions, and those which partially retain the electrolyte in comparison to the solvent. Because of the presence of charges on the filterpores part of the cross-sectional area is under the influence of the electric field of the pore wall. This field will inhibit the passage of co-ions by the filter, thus leading to a retention of electrolyte in comparison to the solvent. Even for uncharged membranes this phenomenon may occur as a result of partial plugging of the pores with colloid particles, or by the formation of a "mat" of the colloid particles. Eventually retention may occur in the suspension itself after the liquid content has decreased far enough.

In order to simplify the calculations only systems containing one symmetric electrolyte with valence z will be considered. Although the sign of the charge of the colloid is immaterial for the behavior of the co-ions, the calculations given are based on the presence of a negative charge on the colloid. Systems other than those treated may involve the use of numerical procedures in order to obtain a solution.

1 a. "Slow" Filtration of Heterogeneous Systems

Assuming that re-equilibration between filtrate and suspension occurs, equation [1] may be replaced by:

$$C_f = C_e = \frac{dA}{dV} \qquad [1]$$

in which C_e = equilibrium concentration of the co-ions. The total amount of co-ions (i. e. anions), A, then equals (cf. fig. 1, cross-hatched area)

$$A = \frac{1}{\Gamma}\int_{\delta}^{D} C^- \, dx \qquad [2]$$

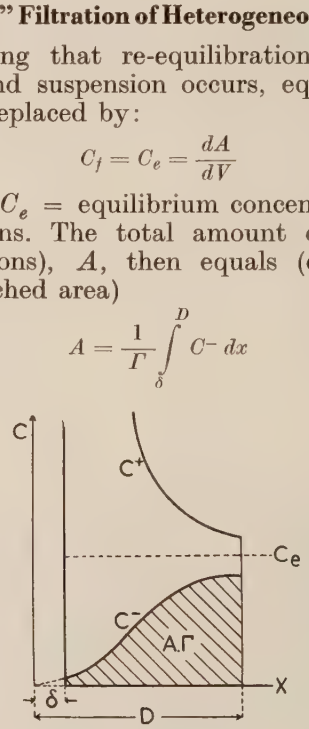


Fig. 1. Heterogeneous distribution of ions in colloid suspensions according to the *Gouy-Chapman* theory

in which Γ = surface charge density of the colloid, in me/cm², D = thickness of the liquid layer on the colloid, and δ = distance from the colloid surface to the plane where the extrapolated curve for C^- reaches zero (cf. also ref. 3). As was pointed out in a previous paper (ref. 3, eq. [3]), the integral of equation [3] may be approximated for practical purposes by:

$$\int_0^D C^- \, dx \doteq \frac{2\, C_e \sqrt{u_c{}^z}}{z\, \beta \sqrt{C_e}} \, F(\alpha, \pi/2) - E(\alpha, \pi/2) \qquad [4]$$

n which $u_c^{-z} = C_c^-/C_e$, C_c^- = concentration f anions at $x = D$,

$$\beta = \frac{8\,\pi\,F^2}{1000\,\varepsilon\,RT} = 1.06 \times 10^{15}\ \text{cm/mmole}$$

t room temperature, F $(\alpha,\ \pi/2)$ and E $\alpha,\ \pi/2)$ are the complete elliptic integrals f the first and second kind, respectively, nd α = arc sin u_c^{-z}. Introducing now = u_e^{-z} (= relative anion concentration at = D) one may write:

$$A = \frac{2\sqrt{C_e}}{\Gamma \cdot z\sqrt{k\beta}} \cdot \{F(k) - E(k)\} \qquad [5]$$

n which $F(k)$ and $E(k)$ are the above lliptic integrals. Employing standard double ayer theory (cf. ref. 3, eq. [2a]) one may lso express V in terms of the variables C_e nd k, according to:

$$V = \frac{D}{\Gamma} = \frac{2\sqrt{k}}{\Gamma \cdot z\sqrt{\beta C_e}} \cdot F(k)\,. \qquad [6]$$

Substitution in equation [2] thus yields or slow filtration:

$$C_f = C_e = \frac{d\sqrt{C_f} \cdot \{F(k) - E(k)\}/\sqrt{k}}{d\sqrt{k} \cdot \{F(k)\}/\sqrt{C_f}}\,. \qquad [7]$$

Carrying out partly the differentiation of numerator and denominator one finds (indicating the elliptic integrals with F and E):

$$1 = \frac{d(F-E)/\sqrt{k} + (F-E)/\sqrt{k} \cdot d\ln\sqrt{C_f}}{d(\sqrt{k} \cdot F) + \sqrt{k} \cdot F \cdot d\ln 1/\sqrt{C_f}}\,. \qquad [8]$$

Collecting variables and proceeding with he differentiation yields:

$$d\ln\sqrt{C_f} = \frac{(k-1)\,dF + dE}{kF + (F-E)} + \frac{dk}{2k}\,. \qquad [9]$$

Differentiating the elliptic integrals with respect to k^2 finally gives:

$$d\ln C_f = -\frac{dk^2}{k(1+k)} + \frac{dk}{2k}\,. \qquad [10]$$

Introducing the boundary condition, viz. $C_f = C_0$ for $k = 1$ (i. e. $V = \sim$), gives as the solution:

$$C_f/C_0 = 4\,k/(1-k)^2 \qquad [11]$$

in which C_f/C_0 is the concentration of the filtrate relative to the concentration in the *original* equilibrium solution, C_0. Equation [6] may now be transformed into:

$$z\sqrt{\beta C_0} \cdot \Gamma \cdot V = (k+1) \cdot F\,. \qquad [12]$$

By selecting arbitrary values of k between 0 and 1 the equations [11] and [12] may be combined to yield the relative concentration of the filtrate, C_f/C_0, as a function of the liquid content expressed in units of

$$1/z\sqrt{\beta C_0} \cdot \Gamma,$$

i. e. the volume made up by the product of the *Debye* characteristic length, $1/z\sqrt{\beta C_0}$, and the surface area of the colloid per me of charge, $1/\Gamma$. This relationship is plotted in fig. 2.

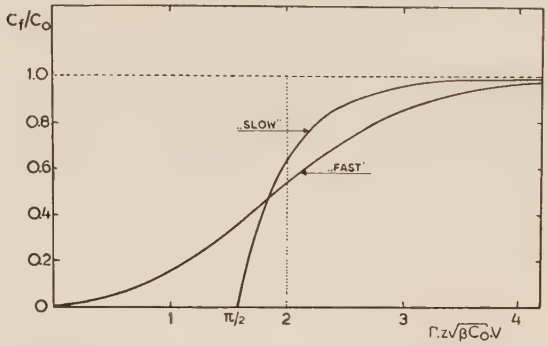


Fig. 2. Relative concentration of the filtrate of colloidal suspensions with heterogeneous charge distribution, as a function of the reduced liquid content, $z\sqrt{\beta C_0} \cdot \Gamma \cdot V$

It should be remembered that because of the approximation introduced by the adoption of the complete elliptic integrals (cf. eq. [4]), the liquid content V includes a volume δ/Γ, which should be taken out to obtain the actual liquid content. It may be proved (cf. ref. 3, eq. [5]) that δ/Γ equals about $\frac{4}{z\beta\Gamma^2}$ cm³/me. For $\Gamma = 10^{-7}$ me/cm² (order of magnitude of the charge density of clay particles) one finds

$$\delta/\Gamma \simeq \frac{0.4}{z}\ \text{cm}^3/\text{me}\ ;$$

this is usually negligible in comparison to the liquid retained even at very high pressure (1, 6).

1b. "Fast" Filtration of Heterogeneous Systems

In this case the suspension is assumed to remain in equilibrium with its original solution, C_0. Equation [1] then becomes:

$$C_f = \frac{dA}{dV} \qquad [13]$$
$$C_e = C_0\,.$$

Expressing A and V in k and C_e, according to equations [5] and [6] gives:

$$C_f = \frac{2\sqrt{C_0}/z\sqrt{\beta} \cdot d(F-E)/\sqrt{k}}{2/z\sqrt{\beta C_0} \cdot d\sqrt{k} \cdot F}\,. \qquad [14]$$

Collecting variables and differentiating numerator and denominator with respect to k^2 this yields immediately:

$$C_f/C_0 = \frac{1}{k} \cdot \frac{(1+k^2)\,E - (1-k^2)\,F}{2\,E - (1-k^2)\,F}\,. \qquad [15]$$

Together with equation [6] this equation allows one to compute the relative filtrate

concentration as a function of the liquid content expressed in the same units as before (fig. 2).

2a. "Slow" Filtration of Homogeneous Systems

In a fairly concentrated suspension of small colloidal particles a situation may arise in which the distance between individual charges on each particle is of the same order of magnitude as the distance between neighbouring particles. In such a system the distribution of the volume charge will be fairly homogeneous which complies with the assumptions underlying the classical *Donnan* theory (4).

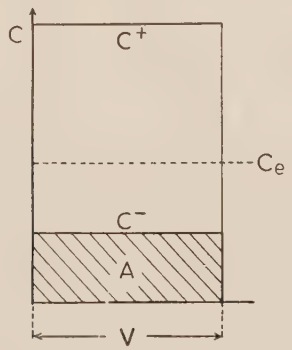


Fig. 3. Homogeneous distribution of ions in colloid suspensions according to the *Donnan* theory

As an example of such a system it may be verified that in a 10% suspension of colloidal silica particles of about 50 Å diameter, the distance between the particles is about 250 Å. At a p_H of 7 and an electrolyte concentration of 10^{-3} N NaCl the surface density of charge of the particles is about 10^{-8} me/cm² (2), corresponding to about 4 charges per particle, at a distance of roughly 50 Å.

The distribution of counter- and co-ions in such a homogeneous system is given schematically in fig. 3. The total amount of anions present in the system (cross-hatched area) now equals

$$A = C^- \cdot V \,. \qquad [16]$$

Introducing again a parameter $k\ (= C^-/C_e)$, one may express both C^- and V as a function of C_e and k with help of the *Donnan* equation:

$$z^2 C_e^2 \cdot V^2 = z\,C^- V \cdot z\,C^+ V = z\,C^- V \cdot (z\,C^- V + 1)\,, \qquad [17]$$

V being the volume per me of colloid. From this equation one may derive:

$$z\,C_e\,V = k/(1 - k^2) \qquad [18]$$

and

$$z\,C^-\,V = k^2/(1 - k^2)\,. \qquad [19]$$

Introduction of [18] and [19] into equation [2] gives:

$$C_f = C_e = \frac{d\,k^2/(1-k^2)}{d\,k/(1-k^2)\cdot 1/C_f}\,. \qquad [20]$$

Following the procedure outlined in section 1a one finds:

$$1 = \frac{d\,k^2/(1-k^2)}{d\,k/(1-k^2) + k/(1-k^2)\cdot d\ln 1/C_f}\,. \qquad [21]$$

Collecting variables this gives:

$$d\ln C_f = \frac{d\,k/(1-k^2) - d\,k^2/(1-k^2)}{k/(1-k^2)}\,, \qquad [22]$$

which after integration with the appropriate boundary condition yields again:

$$C_f/C_0 = 4\,k/(1+k)^2\,. \qquad [23]$$

Equation [18] may then be rewritten as:

$$z\,C_0\,V = \frac{(1+k)}{4\,(1-k)}\,. \qquad [24]$$

A combination of [23] and [24] thus gives the relative filtrate concentration, C_f/C_0, as a function of the liquid content of the suspension, expressed in units of $1/zC_0$, i. e. the volume of the original equilibrium solution containing 1 me of anions (cf. fig. 4).

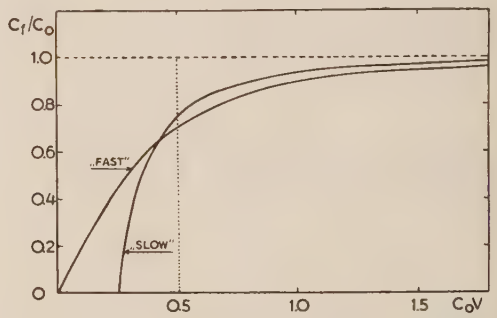


Fig. 4. Relative concentration of the filtrate of colloidal suspensions with homogeneous charge distribution, as a function of the reduced liquid content, $z\,C_0\,V$

2b. "Fast" Filtration of Homogeneous Systems

Substitution of equations [18] and [19] into equation [13] yields immediately:

$$C_f/C_0 = 2\,k/(1+k^2) \qquad [25]$$

which together with [18] gives the relative filtrate concentration as a function of the liquid content expressed in the same units as before (cf. fig. 4).

When comparing the two systems described the differences in calibration of the "volume"-axis should be kept in mind. Although superficially seen the behavior of the filtrate of both systems seems comparable, in practice the concentration of the filtrate of the homogeneous systems falls off at a much higher liquid content than is the case for most heterogeneous systems. This is understandable if one considers that the negative adsorption of co-ions by colloids

with a high charge density is usually a small fraction of the colloid charge, especially at low electrolyte content (ref. 3). For a homogeneous system the negative adsorption remains dependent upon the liquid content of the suspension up to infinite dilution, approaching one half of the colloid charge.

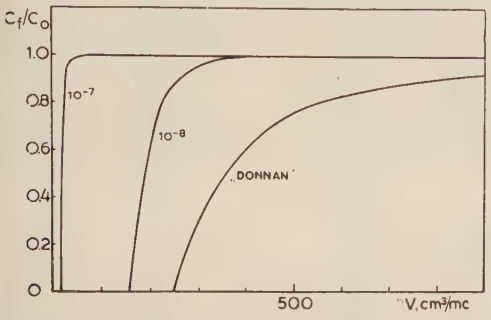


Fig. 5. Relative concentration of the filtrate of "heterogeneous" and "homogeneous" suspensions, as a function of the liquid content, V

This is demonstrated in fig. 5, where the relative filtrate concentration is plotted against actual liquid content for colloidal systems initially at equilibrium with 10^{-3} molar monovalent electrolyte. A homogeneous charge distribution according to the *Donnan* system exhibits a much larger negative adsorption and consequently the filtrate concentration starts to fall off at high liquid content. If the charge is concentrated on the colloid surface at a value of 10^{-7} me/cm² (corresponding to the values for clays) the negative adsorption per me of colloid is only about 0.02 me, and the effect of this on the filtrate concentration becomes apparent only at a rather low liquid content per me of colloid. Spreading out the charge over a larger surface area the negative adsorption per me equivalent of colloid is increased, and the effect upon the filtrate concentration becomes apparent at an earlier stage. Obviously the limiting value for very low charge density is again 50% of the colloid charge and the filtrate composition will then behave similarly as the filtrate of the homogeneous system. Thus the original assumption with regard to the behavior of colloid systems is verified, i. e. the diffuse layer looses its identity if the surface charge density on the colloid becomes very low. It can also be shown that this situation is reached at an earlier stage if the electrolyte concentration is increased.

Partial Retention of Ions by the Filter

The effect of selective retention of ions in comparison to the (uncharged) solvent by the filter may be estimated by introducing a retention factor, $(1 - p)$. The filter thus passes ions at a concentration equal to the fraction p of the true filtrate concentration, or

$$C_f^* = p\, C_f\,, \qquad [26]$$

in which C_f^* indicates the filtrate concentration for $p \neq 1$. It seems unlikely that in practice p would be constant during filtration. Since the functional dependence of p on the filtrate concentration is unknown, calculations were performed for two constant values of p, viz. 0.9 and 0.5. Together with $p = 1$ the three resulting curves should allow a reasonable estimate of the effects to be expected. Because experimental evidence available from the filtration of clay suspensions (cf. part II of this paper) indicated that the equations of section 1a were best applicable, the effect of p on filtration was computed for this process only. The introduction of $p \neq 1$ in the other processes worked out above should follow the same pattern as outlined below.

The introduction of p into equation [2] gives:

$$C_f^* = p\, C_e = \frac{dA}{dV}\,. \qquad [27]$$

Following the procedure outlined in section 1a one finds (cf. eq. [9]):

$$d \ln \sqrt{C_f^*} = \frac{(p\,k - 1)\,dF + dE}{p\,k\,F + (F - E)} + \frac{dk}{2\,k} \qquad [28]$$

which leads to (cf. eq. [10]):

$$d \ln C_f^* = -\frac{p\,(1+k)\,F - (p-k)\,E/(1-k)}{(p\,k+1)\,F - E} \times \times \frac{dk^2}{k\,(1+k)} + \frac{dk}{2\,k}\,. \qquad [29]$$

Introducing the variable $P(k)$, according to:

$$d \ln C_f^* = -P\,(k) \cdot \frac{dk^2}{k\,(1+k)} + \frac{dk}{2\,k} \qquad [30]$$

one finds that:

$$d \ln C_f^*/C_f = \frac{1 - P\,(k)}{k\,(1+k)} \cdot dk^2\,. \qquad [31]$$

Obviously the retention of electrolyte leads to accumulation in the suspension. The amount accumulated now depends on the point of departure, i. e. filtration-under-retention of an infinitely dilute suspension gives infinite accumulation. Thus in contrast to the processes described in section 1 and 2

the concentration curve of the filtrate depends on the point of departure.

In practice one always departs from a finite liquid content of the suspension. Defining the point of departure by $k = K$, equation [31] yields, after integration with the appropriate boundary conditions:

$$\ln \frac{C_f^*/C_f}{C_{fK}^*/C_{fK}} = \int_K^k \frac{1 - P(k)}{k(1+k)} \cdot dk^2 \,. \qquad [32]$$

The integral of equation [32] is thus a correction factor to be applied to the filtrate concentration (in the absence of retention) relative to its value at $k = K$, C_f/C_{fK}, as found with help of equation [11], yielding the relative filtrate concentration in case of retention. Naturally, the moisture content corresponding to $k = K$ depends also on the electrolyte concentration as is obvious from table 1. Equation [32] may be integrated graphically without any difficulty, except at values of K very close to unity (corresponding to a high liquid content at the point of departure). In this region the elliptic integrals may be expended as a function of $l = \sqrt{1 - k^2}$. Thus for $k \geq 0.995$ one finds that $C_f/C_0 \geq 0.99999$ (eq. [11]), whereas the filtrate concentration for retention is found from:

$$\ln C_f^*/C_{fK}^* = \frac{2(1-p)}{(1+p)} [\ln \{(p+1) \ln 4/L - 1\} - \ln \{(p+1) \ln 4/l - 1\}] \quad [33]$$

in which $L = \sqrt{1 - K^2}$, and $C_{fK}^* = p C_{fK}$. In order to obtain the relative filtrate concentration as a function of the liquid content, the true equilibrium concentration must be introduced into equation [6]. This gives:

$$\Gamma \cdot z\sqrt{\beta C_0} \cdot V = 2 \sqrt{\frac{C_{fK}^*/C_f^*}{C_{eK}/C_0}} \cdot \sqrt{k} \cdot F(k) \,, \quad [34]$$

since $C_e^*/C_{eK}^* = C_f^*/C_{fK}^*$, and C_{eK}^* (i. e. the equilibrium concentration at the point of departure) $= C_{eK}$ (i. e. the equilibrium concentration pertaining to filtration without retention, at this point). In table 1 the value of C_f^*/C_{fK}^*, as obtained by combination of the equations [32] and [33] is given for three values of p, departing from $L^2 = 1 - K^2 = 10^{-8}$, together with the corresponding values of the relative liquid content. For any other point of departure, e. g. K^1, the appropriate filtrate concentration is found by multiplying the tabulated values with C_{fK}^*/C_{fK1}^*, whereas the liquid content is changed by a factor $\sqrt{C_{fK1}^*/C_{fK}^*}$. In fig. 6 some examples of the filtration with filter retention are given.

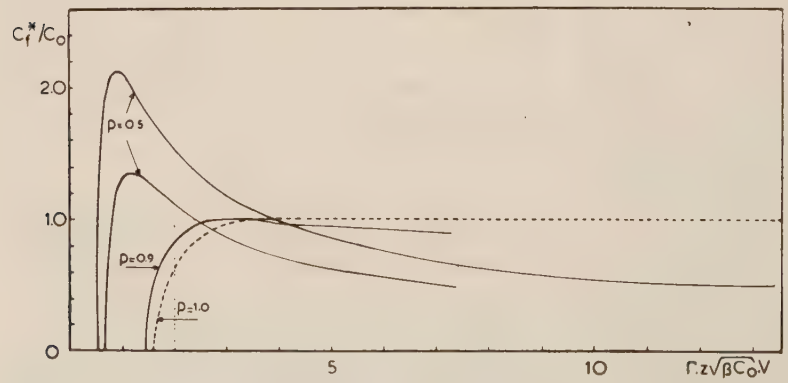


Fig. 6. Relative concentration of the filtrate of "heterogeneous" suspensions for different values of the filter retention factor, p

Discussion

As was indicated in the introductory section, the composition of the filtrate of colloidal suspensions may differ considerably from the true equilibrium solution. Especially at high colloid concentration and low electrolyte concentration it should be checked whether possibly the interaction between the double layers of neighbouring particles is already considerable. In that case the composition of the equilibrium solution could be obtained by backward extrapolation of the filtrate concentration; this seems unwarranted if accuracy is desired. It should be realized that even centrifugation of colloidal suspensions will involve similar difficulties, if applied to systems in which considerable interaction between double layers occurs. Obviously the cationic composition will vary with the filtrate concentration, and the best one could hope for is that the "reduced" ratio of mono- and divalent cations, $C^+/\sqrt{C^{++}}$, maintains its original value. Accordingly for such systems dialysis is perhaps the only dependable means to obtain the composition of the equilibrium solution, at least if dilution is avoided as much as possible.

Furthermore the effect of filter retention should be considered. If present one should expect that the filtrate concentration will, upon prolonged filtration, exceed that of the original equilibrium solution. These effects may

Table 1

The filtrate concentration as a function of the interaction parameter, k, and the corresponding liquid content, expressed in dimensionless units. Tabulated are the values for the retention factor, p, equal to 1.0, 0.9 and 0.5. All concentrations are given relative to the filtrate concentrations at $k = K$, i. e. $C_{fK}{}^*$. The latter is equal to pC_0 within 17 decimals

k^2	$1 - k^2$	$p = 1.0$		$p = 0.9$		$p = 0.5$	
		C_f/C_{fK}	$\Gamma \cdot z\sqrt{\beta C_0} \cdot V$	$C_f{}^*/C_{fK}{}^*$	$\Gamma \cdot z\sqrt{\beta C_0} \cdot V$	$C_f{}^*/C_{fK}{}^*$	$\Gamma \cdot z\sqrt{\beta C_0} \cdot V$
K^2	$1.10^{-8} = 1 - K^2$	1.000	21.2	1.000	21.2	1.000	21.2
K^2	4.10^{-8}	1.000	19.8	1.013	19.7	1.050	19.3
K^2	25.10^{-8}	1.000	18.0	1.024	17.8	1.125	16.9
K^2	1.10^{-6}	1.000	16.6	1.033	16.3	1.192	15.2
K^2	4.10^{-6}	1.000	15.2	1.043	14.9	1.271	13.5
K^2	25.10^{-6}	1.000	13.4	1.059	13.0	1.398	11.3
K^2	1.10^{-4}	1.000	12.0	1.072	11.6	1.515	9.8
K^2	4.10^{-4}	1.000	10.7	1.088	10.2	1.663	8.25
K^2	25.10^{-4}	1.000	8.77	1.112	8.32	1.926	6.25
0.99	0.01	1.000	7.37	1.136	6.92	2.20	4.96
0.95	0.05	1.000	5.74	1.172	5.30	2.72	3.49
0.90	0.10	0.999	5.02	1.192	4.61	3.05	2.88
0.81	0.19	0.997	4.33	1.214	3.94	3.50	2.31
0.64	0.36	0.988	3.59	1.236	3.23	4.15	1.76
0.49	0.51	0.969	3.14	1.239	2.90	4.75	1.42
0.36	0.64	0.938	2.80	1.221	2.45	5.30	1.17
0.25	0.75	0.889	2.53	1.180	2.19	5.67	1.00
0.16	0.84	0.816	2.30	1.102	1.97	5.93	0.85
0.09	0.91	0.711	2.09	0.976	1.78	5.93	0.72
0.04	0.96	0,556	1.90	0.791	1.59	5.47	0.61
0.01	0.99	0.331	1.73	0.471	1.44	3.87	0.51
25.10^{-4}		0.181	1.65	0.262	1.37	2.32	0.46
4.10^{-4}		0.077	1,60	0.112	1.34	1.04	0.43
1.10^{-4}		0.039	1.59	0.057	1.33	0.54	0.43

be avoided, however, when only a small amount of filtrate is collected for analysis. Although thus positive deviations of the filtrate concentration as a result of accumulation may be avoided, one should nevertheless correct the concentration of the first amount of filtrate collected for this retention factor. Especially the selective retention of mono- and divalent ions, which should probably accompany any retention if caused by electric fields in the pores, will cause severe difficulties in interpretation of the filtrate. Summarizing, pressure filtration for the isolation of the equilibrium solution should only be considered for suspensions containing a high enough liquid content and/or electrolyte concentration to avoid double layer interaction. Furthermore filters should be selected that are equally pervious to liquid and solutes.

With regard to the removal of salts from colloid suspensions the situation is much more attractive. Especially slow filtration leads to rapid and almost complete removal of electrolytes, because of the cumulative effect caused by the build-up of the electric fields of the colloid particles following the decrease in concentration of the filtrate. Again filter retention should be avoided if possible.

Acknowledgement

The above investigation was initiated following suggestions made by Dr. *J. V. Lagerwerff*, Salinity Laboratory, Riverside, California. The author acknowledges valuable criticisms made by Dr. *Lagerwerff* after reading the manuscript.

Summary

The effect of the negative adsorption of co-ions by a colloid on the composition of the pressure filtrate of colloidal suspensions is calculated for a number of different systems. Also the influence of partial retention of electrolytes by the filter is considered.

Zusammenfassung

Der Einfluß, den die Kolloide durch die negative Adsorption von Neben-ionen auf die Zusammensetzung des Druckfiltrats von Kolloidsuspensionen ausüben, ist für verschiedene Fälle berechnet worden. Auch die Folgen der partiellen Zurückhaltung der Elektrolyte durch das Filter wurden betrachtet.

References

1) *Bolt, G. H.* and *R. D. Miller*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **19**, 285 (1955).
2) *Bolt, G. H.*, J. Phys. Chem. **61**, 1166 (1957).
3) *Bolt, G. H.* and *B. P. Warkentin*, Kolloid-Z. **156**, 41 (1958).
4) *Donnan, F. G.*, Chem. Rev. **1**, 73 (1925).
5) *Kruyt, H. R.*, Colloid Science, Vol. I (Amsterdam 1952).
6) *Warkentin, B. P., G. H. Bolt* and *R. D. Miller*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **21**, 495 (1957).

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka (Japan)

On the Relation between Viscosity and Critical Micelle Concentration of Detergent Solutions

IV. Viscosity and Diffusion of Ionic Detergent Solutions*)

*By Kioshi Tyuzyo***)*

With 16 figures and 7 tables

(Received September 16, 1960)

1. Introduction

Detergent solutions are typical micelle colloid systems on which numerous physicochemical investigations were made recently. However, researches concerning viscosity and diffusion are relatively few.

Viscosity measurements were performed moderately before 1940 (1). *Kurzmann* (2) and *Malik, Yajnik* (3) measured viscosity of detergent solutions long ago, but the concept of micelle was not clear at that time. *Wright* and *Tartar* measured viscosity of sodium dodecylsulfate solution in 1939 (4) and *Lamm* and *Högberg* measured viscosity of sodium caprylate and sodium caprate solutions in 1940 (5). These investigators did not discuss the relation between solution viscosity and structure of micelle. In 1939, *Hess, Philippoff* and *Kiessig* (6) measured viscosity of several ionic detergent solutions and proposed the method of determining CMC from relative viscosity or viscosity number. However, they confounded the 1st CMC with the 2nd CMC and did not discuss the structure of micelle from viscosity.

Considering both the above state of affairs and remarkably developed knowledges about micelle in recent times, it is necessary to re-examine viscosity of detergent solutions from which we can expect to find the relation between viscosity and structure of micelle.

Reliable and accurate studies about diffusion of detergent solutions are unexpectedly few, although some have classical meaning.

Jander and *Weitendorf* (7) measured diffusion of ionic detergent solutions, using *Öholm*'s method. Their result is unsatisfactory in accuracy and temperature control. *Hartley* and *Runnicles* (8) measured diffusion of ionic detergent solutions into pure water. In this case, diffusion process includes degradation of micelle and analysis is very difficult. *Lamm* and *Högberg* (9) measured free diffusion of ionic detergent solutions. The influence of diffusion potential is very remarkable in that case because the much smaller dissociated "gegenion" attracts strongly the oppositely charged micelle so that the apparent diffusion coefficient becomes very large from which the size of micelle cannot be obtained.

In *Lamm*'s experiment (10), the influence of diffusion potential is negligible because of very large amount of added electrolyte. However, CMC lowers and micellar molecular weight increases moderately, compared with the case in pure water without electrolyte addition. The influence of diffusion potential cannot be discussed because the amount of added electrolyte is constant. *Vetter* (11) measured diffusion of Aerosol MA solution and calculated size of micelle and thickness of hydration layer under several assumptions. *Stigter, Williams* and *Mysels* (12) measured diffusion of sodium lauryl sulfate solution. They concluded thickness of hydration layer as monomolecular, from the results of diffusion- and light scattering-experiment. Recently, *Parker* and *Wasik* (13) measured diffusion of dodecyltrimethylammonium chloride in aq. solution accurately, but the result is not satisfactory because solvent is pure water and no swamping electrolyte is present.

Reasons that accurate data are very few seem to be the followings:

i) Difficulty of experiment: The accurate temperature control and the formation of sharp boundary are the keys of diffusion experiment which are both generally very difficult. Method of measuring diffusion velocity is another important factor.

ii) Influence of diffusion potential: It is very difficult to measure only the influence of diffusion potential upon diffusion without changing CMC and micellar size.

In this paper, viscosity and diffusion of some ionic detergent solutions were studied from a new standpoint considering the above facts, CMC were determined and some suppositions were made about micelle structure. Non-ionic detergent is not treated at present because our investigation about it is already reported (14).

2. Experimental Materials

Examined ionic detergents and their purification methods are as follows:

i) Potassium caprate ($C_9H_{19}COOK$, M = 210.4): Fractionated capronic acid prepared by Nihon-Yusi Co. was dissolved in alcohol and was neutralized by some excess of pure potassium hydroxide made by *Kahlbaum* Co. Crude potassium caprate was precipitated slowly by addition of acetone. The precipitate was again dissolved in alcohol and recrystallized with acetone. Potassium caprate was then washed several times with acetone and then dried in vacuo. Thus prepared

*) This paper is the part of the dissertation submitted to Osaka University for the degree of Doctor of Science. Part of this paper was presented before Colloid Symposium (Nov. 1950) and the fourth Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (April 1951). The third paper of this series is Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 117 (1958).

**) Present address: Research Laboratory, Dai-Nippon Celluloid Co., Sakai City, Osaka, Japan.

pure potassium caprate was white powder and was stored in desiccator on soda lime to prevent hydrolysis.

ii) *Sodium oleate* ($C_{17}H_{34}COONa$, M = 304.4): Pure sample made by Merck Co. was used. It was a somewhat yellowish powder, which was stored in desiccator on soda lime to prevent hydrolysis.

iii) *Dodecylamine hydrochloride* ($C_{12}H_{25}NH_3Cl$, M = 221.8): Preparation was made as follows according to *Ralston* et al. (15). Fractionated dodecylamine prepared by Nihon-Yusi Co. was dissolved in alcohol. A little excess of concentrated hydrochloric acid was added under vigorous stirring. Then, alcohol was expelled by distillation and trace of water was evaporated. The residue was dissolved in hot alcohol and was crystallized slowly after adding diethyl ether. The twice recrystallized crystal was dried and was stored in desiccator on calcium chloride.

iv) *Potassium hydroxide*: pure sample made by Kahlbaum Co.

v) *Potassium chloride*: pure sample made by Kahlbaum Co.

vi) *Pentaerythrytole:* pure sample prepared by Prof. *S. Seki* of Osaka University.

vii) Water: twice distilled conductivity water.

3. Experimental Method

i) *Viscosity*: Viscosity was measured by ordinary *Ostwald*-viscometer. Flow time of distilled water was 202.8 sec. at 20° ± 0.05° C. Solvent was 0.044 N aq. solution of potassium hydroxide for potassium caprate and sodium oleate and pure water for dodecylamine hydrochloride.

ii) *Diffusion coefficient*: Schlieren-method was used combining with cylindrical lens and diagonal slit (16). Diffusion cell is the *Neurath*'s type (17). This method solves both the problem of boundary formation and measuring diffusion velocity. It also shortens greatly diffusion time and makes temperature control easy enough. 0.044 N aq. solution of potassium hydroxide was used as solvent to avoid hydrolysis of detergent. Semidifferential method (18) was adopted for measuring concentration dependence of diffusion coefficient. Initial concentration difference of upper and lower part of diffusion cell was 0.5 g/100 cc or 1.0 g/100 cc. In some cases, several kinds of electrolyte solution were used as solvent to study the influence of diffusion potential (19).

Calculation of diffusion coefficient was based upon the *Lamm*'s moment method (20). The *Gralen*'s method (21) was adopted to eliminate the influence of disturbance which occurs at the moment of boundary formation as following.

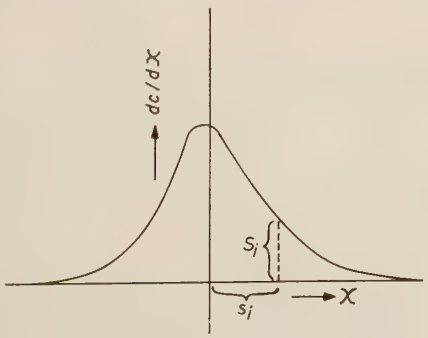


Fig. 1. Diffusion curve (concentration gradient vs. distance from boundary)

Diffusion curve such as fig. 1 can be obtained at each diffusion time in this experiment. From this figure, one can calculate the first moment, μ_2^0, and the square of the second moment, $(\mu_1^0)^2$, around the centroid of the diffusion curve, using eq. [1] and [2].

$$\mu_2^0 = \frac{\Sigma\,(s_i^2\,S_i)}{\Sigma\,S_i^2} - \left(\frac{\Sigma\,(s_i\,S_i)}{\Sigma\,S_i}\right)^2 \qquad [1]$$

$$(\mu_1^0)^2 = \left\{\left(\frac{\Sigma\,|s_i|\,S_i}{\Sigma\,S_i}\right) - \left(\frac{\Sigma\,(s_i\,S_i)}{\Sigma\,S_i}\right)\right\}^2, \qquad [2]$$

where s_i : distance from boundary
S_i : ordinate corresponding to s_i .

Linear relation holds between μ_2^0 and $(\mu_1^0)^2$ to diffusion time as in Fig. 2.

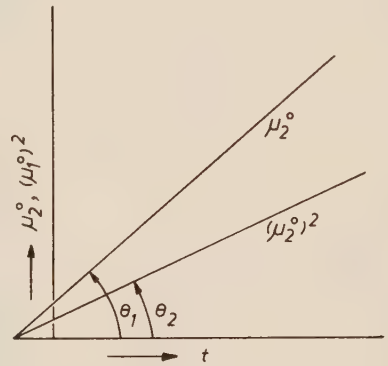


Fig. 2. Relation between μ_2^0, $(\mu_1^0)^2$ and diffusion time

Two kinds of diffusion coefficient, $D_{2,0}$ and $D_{1,0}$, can be calculated from eq. [3] and [4], using the gradients, $\tan\theta_1$ and $\tan\theta_2$ of the above straight line.

$$D_{2,0} = \frac{\tan\theta_1}{2\,G^2} \qquad [3]$$

$$D_{1,0} = \frac{\pi\cdot\tan\theta_2}{4\,G^2} \qquad [4]$$

where G is the magnification of the optical system.

Eq. [5] was adopted as the measure of polydispersity (P. D.) of diffusing particles.

$$\text{P. D.} = \frac{D_{2,0}}{D_{1,0}}\,, \qquad [5]$$

where $D_{2,0}$ and $D_{1,0}$ means the average diffusion coefficient expressed by eq. [6] and [7] respectively (22). P. D. is equal to one when the system is monodisperse.

$$D_{2,0} = \frac{\Sigma\,(N_i\,M_i)\cdot D_i}{\Sigma\,(N_i\,M_i)} \qquad [6]$$

$$D_{1,0} = \left\{\frac{\Sigma\,(N_i\,M_i)\cdot D_i^{1/2}}{\Sigma\,(N_i\,M_i)}\right\}^2 \qquad [7]$$

where N_i and D_i is the number and diffusion coefficient of the particle of which molecular weight is M_i, respectively.

4. Results

i) *Viscosity*: Result of viscosity measurement is shown in table 1 and fig. 3.

Table 1
Viscosity of several ionic detergent solutions

concentration (g/100 cc)	solvent	η_r
	Potassium caprate at 20° C	
0.5	0.044 N KOH	1.022
1.0	,,	1.042
1.5	,,	1.062
2.0	,,	1.085
2.5	,,	1.108
3.0	,,	1.133
3.5	,,	1.154
4.0	,,	1.185
5.0	,,	1.260
2.0	0.011 N KOH	1.077
1.0	0.004 N KOH + 0.01 N KCl	1.041
2.0	,,	1.082
3.0	,,	1.133
1.0	0.004 N KOH + 0.1 N KCl	1.027
	Sodium oleate at 20° C	
1.0	0.044 N KOH	1.049
2.0	,,	1.107
3.0	,,	1.173
4.0	,,	1.244
5.0	,,	1.342
	Dodecylamine hydrochloride at 20° C	
0.2	pure water	1.0045
0.25	,,	1.0063
0.3	,,	1.0062
0.4	,,	1.0081
0.5	,,	1.0199
0.6	,,	1.0205
0.8	,,	1.0392
1.0	,,	1.0567
2.0	,,	1.1535
	Dodecylamine hydrochloride at 30° C	
0.2	pure water	1.0011
0.25	,,	1.0045
0.3	,,	1.0076
0.4	,,	1.0105
0.5	,,	1.0158
0.6	,,	1.0252
0.8	,,	1.0423
1.0	,,	1.0511
2.0	,,	1.1493

ii) Diffusion coefficient of standard substance: To check the accuracy of measurement, diffusion coefficients of potassium chloride (0.1 N) and pentaerythrytol (0.05 N) against pure water were measured at 20° ± 0.05° C. In both cases, $D_{0,h}$ was calculated from eq. [8], except $D_{2,0}$ and $D_{1,0}$.

$$D_{0,h} = \frac{A^2}{4\,\pi\,t \cdot (H_m)^2 \cdot G^2}\,, \qquad [8]$$

where t : diffusion time in sec.
A : area of diffusion curve in cm².
H_m : maximum height of diffusion curve in cm.

Results of experiment are shown in fig. 4 and 5.

In each case, $A^2/4\,H_m^2$, $(\mu_1^0)^2$ and μ_2^0 is linear against t, respectively, and straight line starts from origin. The latter fact shows that disturbance did not exist at the moment of boundary formation.

Table 2 summarizes the results of experiment. From the table, we see that three values from independent experiments coincide with each other quite well, and $D_{2,0}/D_{0,h}$ and $D_{2,0}/D_{1,0}$ is almost equal to 1, respectively. The latter fact means that diffusing particle is monodisperse.

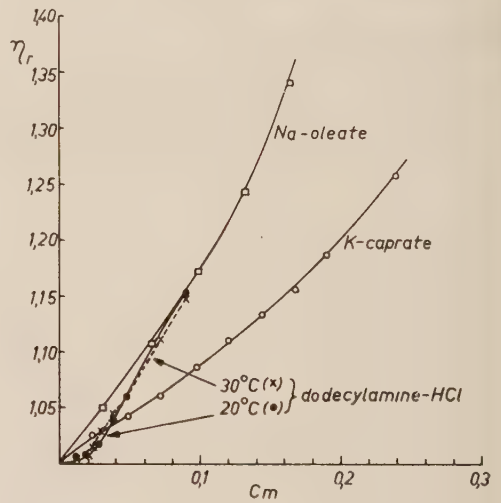


Fig. 3. Relation between η_2 and c_m concentration of detergent

Table 2
Diffusion coefficients of standard substances (temp.: 20° C)

No.	$D_{0,h}$ ($\times 10^{-7}$ cm²/sec)	$D_{1,0}$ ($\times 10^{-7}$ cm²/sec)	$D_{2,0}$ ($\times 10^{-7}$ cm²/sec)	A (cm²)	G^2	$\frac{D_{2,0}}{D_{0,h}}$	$\frac{D_{2,0}}{D_{1,0}}$
			0.1 N Potassium chloride				
1	168.2	170.4	171.6	4.42	19.20	1.02	1.01
2	162.3	165.8	166.3	4.29	19.20	1.02	1.00
3	169.0	166.9	167.2	4.29	19.00	0.99	1.00
Average	166.5	167.7	168.4	4.33	—	1.01	1.00
	± 4.2	± 2.7	± 3.2	± 0.09			
			0.05 N Pentaerythrytol				
1	67.0	67.0	66.4	3.48	19.08	0.99	0.99
2	69.7	70.2	71.1	3.62	19.00	1.02	1.01
3	66.2	67.8	68.2	3.54	19.05	1.03	1.01
Average	67.6	68.3	68.6	3.55	—	1.02	1.00
	± 2.1	± 1.9	± 2.5	± 0.08			

Table 3a

Diffusion coefficient of potassium caprate as function of electrolyte concentration (temp.: 20° C)

c' (g/100 cc)	c'' (g/100 cc)	electrolyte conc. (N) KOH	KCl	$D_{2,0}$ (10^{-7} cm²/sec)
0.5	0	0.044	—	70.0
1.0	0	0.044	—	69.5
1.5	1.0	0.044	—	65.0
2.0	1.5	0.044	—	45.5
3.0	2.0	0.044	—	25.4
3.5	2.5	0.044	—	21.7
4.0	3.0	0.044	—	24.7
1.0	0	0.011	—	69.5
2.0	1.0	0.011	—	53.9
3.0	2.0	0.011	—	24.6
4.0	3.0	0.011	—	23.2
1.0	0	0.001	—	61.5
2.0	1.0	0.001	—	63.5
4.0	3.0	0.001	—	20.9
1.0	0	—	—	100.4
2.0	1.0	0.044	0.01	49.6
3.0	2.0	0.044	0.01	24.1

Table 3b

Diffusion coefficient of sodium oleate as function of electrolyte concentration (temp.: 25° C)

c' (g/100 cc)	c'' (g/100 cc)	electrolyte conc. (N) KOH	KCl	$D_{2,0}$ ($\times 10^{-7}$ cm²/sec)
1.0	0	0.044	—	13.1
2.0	1.0	—	—	32.7
2.0	1.0	0.0004	—	27.3
2.0	1.0	0.004	—	24.7
2.0	1.0	0.02	—	18.7
2.0	1.0	0.044	—	15.0
2.0	1.0	0.02	0.03	14.5
2.0	1.0	0.02	0.05	13.9
2.0	1.0	0.02	0.075	13.3
2.0	1.0	0.02	0.10	13.5
2.0	1.0	0.02	0.25	13.5
2.0	1.0	0.02	0.50	irregular
4.0	3.0	—	—	33.8
4.0	3.0	0.0004	—	31.3
4.0	3.0	0.004	—	28.8
4.0	3.0	0.02	—	22.0
4.0	3.0	0.044	—	19.0
4.0	3.0	0.02	0.03	17.0
4.0	3.0	0.02	0.05	16.0
4.0	3.0	0.02	0.10	13.8
4.0	3.0	0.02	0.15	13.1
4.0	3.0	0.02	0.25	13.6
5.5	4.5	0.02	0.15	12.6

iii) Diffusion coefficient of ionic detergent: Experimental results on potassium caprate and sodium oleate are shown in table 3 and 4[1]). In table 3, concentration of added electrolyte is varied, and in table 4, concentration of detergent is varied.

Experiments on time dependence of μ_2^0 and $(\mu_1^0)^2$ are shown in fig. 6 to fig. 9. μ_2^0 and $(\mu_1^0)^2$ against t is linear but the straight line does not pass through the

[1]) When solvent is pure water or very dilute aq. solution of potassium hydroxide, surface of solution in contact with air becomes turbid during diffusion experiment. This is clearly due to the hydrolysis of ionic detergent but is not so great to disturb the diffusion boundary.

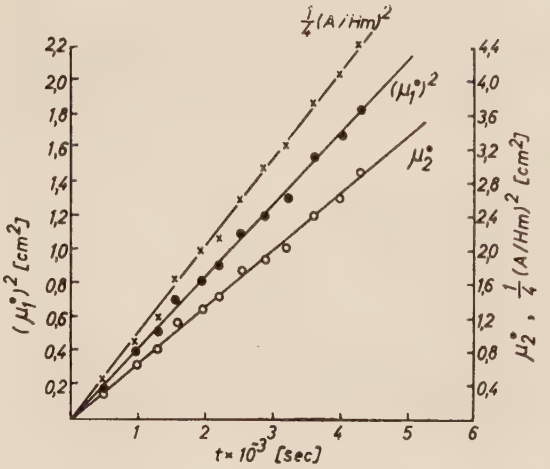


Fig. 4. Diffusion of aq. solution of potassium chloride

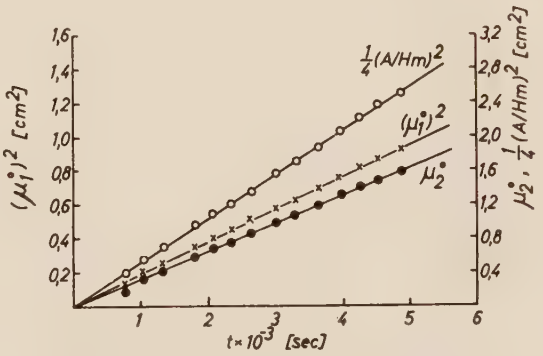


Fig. 5. Diffusion of aq. solution of pentaerythrytole

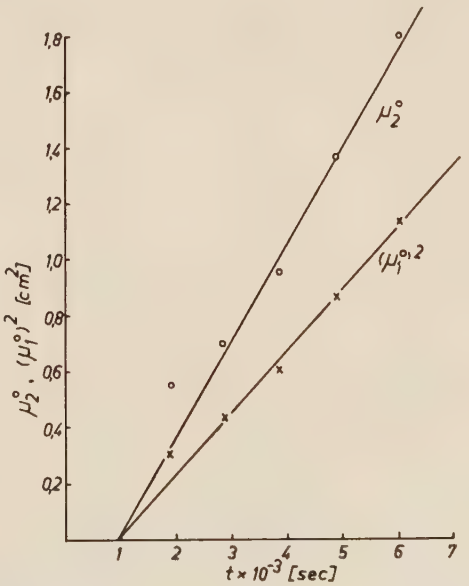


Fig. 6. Diffusion of 1.0 g/100 cc solution in pure water of potassium caprate

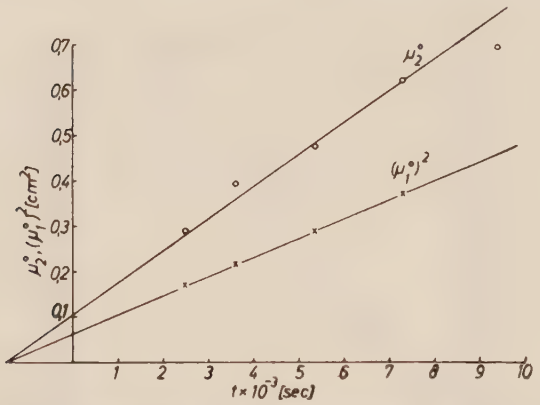


Fig. 7. Diffusion of 3.5 g/100 cc solution in 2.5 g/100 cc solution of potassium caprate (solvent: 0.044 N KOH)

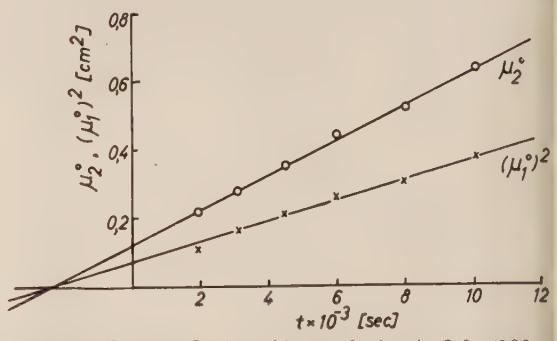


Fig. 9. Diffusion of 4.0 g/100 cc solution in 3.0 g/100 cc solution of sodium oleate (solvent: 0.044 N KOH)

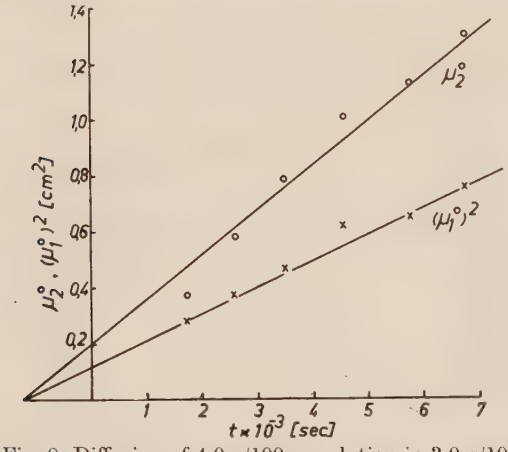


Fig. 8. Diffusion of 4.0 g/100 cc solution in 3.0 g/100 cc solution of sodium-oleate (solvent: pure water)

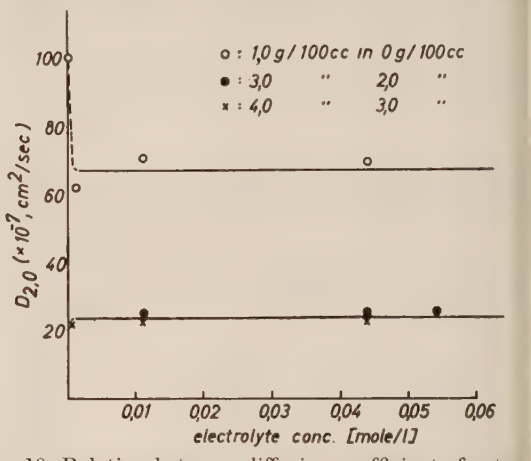


Fig. 10. Relation between diffusion coefficient of potassium caprate and concentration of added electrolyte

Table 4
Diffusion coefficient of potassium caprate and sodium oleate (temp.: 20° C)

C_1 (g/100 cc)	C_2 (g/100 cc)	$C_1 - C_2$	solvent	$D_{2,0}$ (× 10^{-7} cm²/sec)	$D_{1,0}$ (× 10^{-7} cm²/sec)	P. D.
			potassium caprate			
1.0	0	1.0	pure water	100.4	100.4	1.00
0.5	0	0.5	0.044 N KOH	70.0	68.9	1.02
1.0	0	1.0	,,	69.5	67.5	1.03
1.5	1.0	0.5	,,	65.0	64.2	1.01
2.0	1.5	0.5	,,	45.5	45.6	1.00
3.0	2.0	1.0	,,	25.4	23.8	1.07
3.5	2.5	1.0	,,	21.7	20.3	1.07
4.0	3.0	1.0	,,	22.7	22.4	1.01
value at the 1st CMC (extrapolated)				18.5	16.4	1.13
			sodium oleate			
2.0	1.0	1.0	pure water	32.7	—	—
4.0	3.0	1.0	,,	33.8	—	—
1.0	0	1.0	0.044 N KOH	10.7	9.8	1.09
2.0	1.0	1.0	,,	13.1	11.8	1.11
3.0	2.0	1.0	,,	14.4	13.6	1.06
4.0	3.0	1.0	,,	15.4	14.3	1.08
5.0	4.0	1.0	,,	17.8	14.9	1.20
6.0	5.0	1.0	,,	23.3	21.9	1.06
7.0	6.0	1.0	,,	14.1	13.1	1.08
8.0	7.0	1.0	,,	17.1	15.2	1.13
9.0	8.0	1.0	,,	17.6	16.3	1.08
10.0	9.0	1.0	,,	19.2	17.8	1.08
value at the 1st CMC (extrapolated)				9.6	8.8	1.09

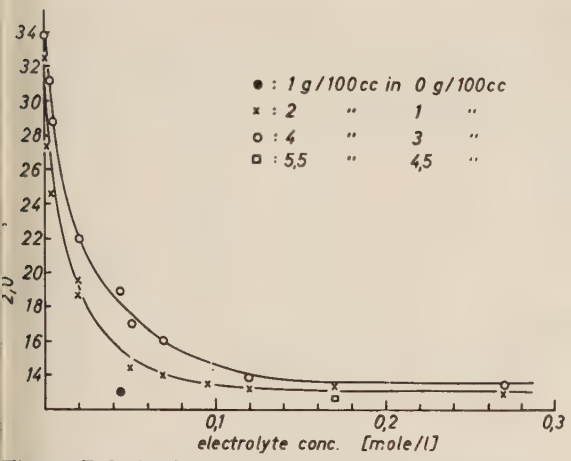


Fig. 11. Relation between diffusion coefficient of sodium oleate and concentration of added electrolyte

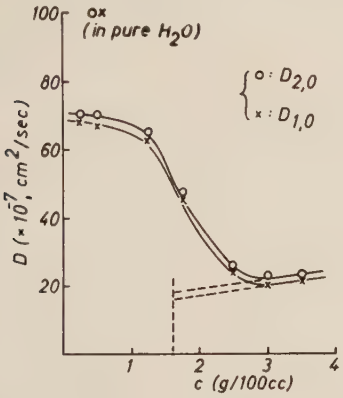


Fig. 12. Relation between diffusion coefficient and concentration of potassium caprate (solvent: 0.044 N KOH)

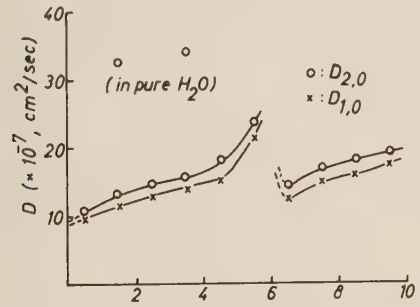


Fig. 13. Relation between diffusion coefficient and concentration of sodium oleate (solvent: 0.044 N KOH)

origin in all cases. This comes perhaps from the mechanical disturbance which arises at the moment of boundary formation (23).

In fig. 10 and 11, diffusion coefficient is plotted against concentration of electrolyte and, in fig. 12 and 13, it is plotted against concentration of detergent.

5. Discussion

i) Relation between viscosity and CMC: It is frequently difficult to obtain CMC from relative viscosity. The present authors proposed the method of obtaining CMC from minimum of η_{sp}/c vs. c-curve (24). This method is adopted to the present experiment in fig. 14.

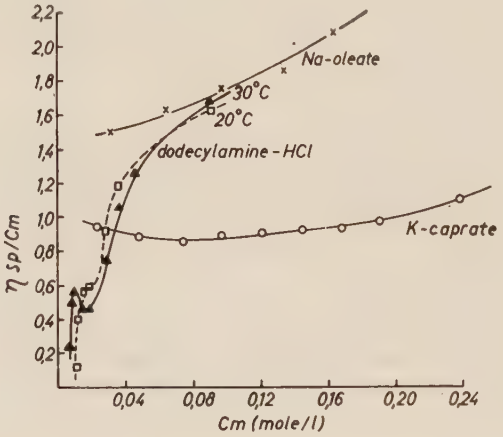


Fig. 14. Relation between η_{sp}/c_m and c_m

The form of η_{sp}/c vs. c-curve of anionic detergent such as potassium caprate and sodium oleate is very different from that of cationic detergent such as dodecylamine hydrochloride. Minimum can be clearly found for potassium caprate and dodecylamine hydrochloride, but cannot be found for sodium oleate.

If we define $c_m{}^0$ as eq. [11], i. e., detergent concentration corresponding to micelle, we can introduce two kinds of intrinsic viscosity, $[\eta_1]$ and $[\eta_2]$ which are obtained from the following equation (24)[2]).

$$[\eta_1] = \lim_{c_m{}^0 \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}{}^0}{c_m{}^0} \right) \qquad [9]$$

$$[\eta_2] = \lim_{c_m{}^0 \to c_{m_2}{}^0} \left(\frac{\eta_{sp}{}^0}{c_m{}^0} \right), \qquad [10]$$

where

$$c_m{}^0 = c_m - c_{m_1} \qquad [11]$$

$$\frac{\eta_{sp}{}^0}{c_m{}^0} = \frac{\eta_r{}^0 - 1}{c_m - c_{m_1}} = \frac{(\eta_r/\eta_{r\,\min}) - 1}{c_m - c_{m_1}}, \qquad [12]$$

where $c_m{}^0$: concentration defined by eq. [11] in mole/l.
c_m : concentration of detergent in mole/l.
c_{m_1} : the 1st CMC. The concentration (mole/l.) where η_{sp}/c_m becomes minimum.
c_{m_2} : the 2nd CMC where $\eta_{sp}{}^0/c_m{}^0$ vs. $c_m{}^0$-curve shows a kink and
$\eta_{2\,\min}$: relative viscosity at c_{m_1}.

Results are shown in fig. 15 and c_{m_1}, c_{m_2}, $[\eta_1]$, $[\eta_2]$ are summarized in table 5.

[2]) It is sometimes difficult to extrapolate to zero concentration from too small $C_m{}^0$. It is desirable to extrapolate from moderate $C_m{}^0$-value in this case.

Table 5
CMC and intrinsic viscosity

substance	temp. (° C)	c_{m_1} (mole/l) from η	from D	1st CMC	c_{m_2} (mole/l) from η	from D	2nd CMC	$[\eta_1]$	$[\eta_2]$
potassium caprate	20	0.072	0.057 ~ 0.106	0.098[1] (25° C)	> 0.24	> 0.17	1.09[4]	0.87	—
sodium oleate	20	< 0.033	< 0.016	0.001[2]	> 0.16	0.20	0.16[5] ~ 0.23	1.35	—
dodecylamine HCl	20	0.015	—	0.013[3]	—	—	—	1.08	(2.0)
	30	0.016	—	—	—	—	—	1.05	(1.9)

[1]) *H. B. Klevens*, J. Phys. Colloid Chem. **52**, 130 (1948).
[2]) *W. D. Harkins*, The Physical Chemistry of Surface Films, p. 304 (London 1952).
[3]) *P. Debye*, Ann. New York Acad. Sci. **51**, 575 (1949).
[4]) *R. W. Mattoon, R. S. Stearns* and *W. D. Harkins*, J. Chem. Phys. **16**, 644 (1948).
[5]) *K. Hess, W. Philippoff* and *H. Kiessig*, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).

It is clear from table 5 that c_{m_1} coincides with the 1st CMC from literature fairly well. c_{m_1} of potassium caprate is somewhat lower than the value from literature. As solvent we used was 0.044 N aq. solution of potassium

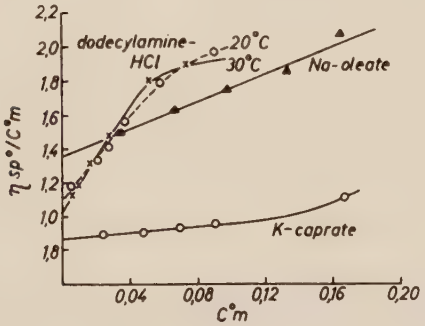


Fig. 15. Relation between η_{sp}^0/c_m^0 and c_m^0

hydroxide so that CMC should be lower than the case where solvent is pure water. Because the 1st CMC of sodium oleate is very low, accurate value cannot be determined from viscosity measurement. *Hess*, *Philippoff* and *Kiessig* (6) have reported 0.23 mole/l as the 1st CMC from viscosity. After our opinion, they mistook the 2nd CMC as the 1st CMC. The 1st CMC is the lower concentration limit of micelle formation and is about 0.001 mole/l for sodium oleate (25). The 2nd CMC is the concentration where the I-band begins to appear in the X-ray diffraction and can be obtained from viscosity measurement (26). The 2nd CMC of potassium caprate is 1.09 mole/l according to *Mattoon, Stearns* and *Harkins* (27). As this 2nd CMC is very much higher than the concentration range of our experiment (0 to 0.165 mole/l), c_{m_2} cannot be obtained in the present case. The 2nd CMC of sodium oleate cannot be obtained in our experiment, too, because c_{m_2} is estimated 0.23 mole/l, adopting our method to the experimental data of *Hess* et al. (6) and this value is higher than the concentration range of our experiment. The 2nd CMC of sodium oleate from diffusion is 0.20 mole/l and fairly coincides with the above 0.23 mole/l, as is shown later.

After all, our method of determining CMC from viscosity is satisfactory for these kinds of ionic detergents in the present experiment.

ii) Relation between intrinsic viscosity and micellar molecular weight: The authors found (28) that the following empirical formulas are established between the intrinsic viscosity and micellar molecular weight at the 1st CMC.

$$\log M_m = 0.41\{\log n[\eta_1]\}^2 - 0.39\{\log n[\eta_1]\} + 3.47 \quad [13]$$

$$\log M_m = 0.45\{\log n[\eta_2]\}^2 - 0.91\{\log n[\eta_2]\} + 4.04 \quad [14]$$

where M_m: micellar molecular weight at the 1st CMC
n : association number at the 1st CMC.

Table 6
Micellar molecular weight

substance	temp. (° C)	c_c from η (mole/l)	$[\eta_1]$	$[\eta_2]$	M_m from eq. [16]	M_m from eq. [13]	M_m from eq. [14]	M_m from light scattering
potassium caprate	20	0.072	0.87	—	7500	6030	—	—
sodium oleate	20	(0.001)	1.35	—	38300	44700	—	—
dodecylamine HCl	20	0.015	1.08	2.0	12600	12900	12600	12300[1])
	30	0.016	1.05	1.9	12400	12600	11750	12300[1])

[1]) *P. Debye*, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1 (1949).

Accurate M_m-value does not exist for potassium caprate and sodium oleate, but n, accordingly M_m, can be calculated from the 1st CMC (c_c in mole/l), using eq. [15] and [16] (28).

$$n = 17.0\,(1/c_c)^{0.29} \qquad [15]$$

$$M_m = n \cdot M \qquad [16]$$

where M is monomer molecular weight.

Therefore, M_m from eq. [16] can be compared with the value from eq. [13] and [14]. Results are shown in table 6.

M_m from eq. [13], [14] and [16] fairly coincide with each other. Especially, they coincide very satisfactorily with the experimental value from light scattering by *Debye* (29) for dodecylamine hydrochloride. Therefore, our empirical formulas seem to be very useful for obtaining approximate value of micellar molecular weight of the above ionic detergents.

iii) On the accuracy of diffusion measurement: By the diffusion measurement of 0.1 N aq. solution of potassium chloride and 0.05 N aq. solution of pentaerythrytol into pure water, three independent experimental values coincide quite well with each other and P. D. are almost equal to 1, as is shown in table 2. from which we know clearly that these systems are monodisperse. By *Lamm* (20), the diffusion coefficient of 0.1 N aq. solution of potassium chloride at 20° C is 166.6×10^{-7} cm²/sec and is 167.5×10^{-7} cm²/sec by *Cohen* and *Bruins* (30). These values from literature coincide quite well with ours ($166.5 \sim 168.5 \times 10^{-7}$ cm²/sec).

By *Lamm* (20), the diffusion coefficient of 0.05 N aq. solution of pentaerythrytol at 20° C is 68.0×10^{-7} cm²/sec which coincides quite well with ours, too ($67.6 \sim 68.6 \times 10^{-7}$ cm²/sec).

Through these results, accuracy of our experiment is quite satisfactory.

iv) Diffusion potential: Diffusion coefficient of aq. solution of potassium caprate and sodium oleate is very large and decreases rapidly with addition of small amount of electrolyte, as is shown in table 3 and fig. 10 and 26. This phenomenon is surely due to the influence of diffusion potential (19, 31). Influence of diffusion potential is very remarkable for diffusion of ionic substances when their ions are very different in size. For ionic detergent, micelle is much larger than its 'gegen' ion and influence of diffusion potential must be very large in diffusion. Several investigations were performed concerning diffusion potential of ionic detergent but all of them did not cover the whole field of the phenomenon (8, 9, 10, 11). All investigators measured diffusions of ionic detergent in pure water (9) or in aq. solution of some swamping electrolyte. The concentration of swamping electrolyte was unchanged (8, 10) or changed only little (11). Systematic study was not performed until now. The present experiment is also not quite sufficient, but at least very remarkable difference can be found concerning the influence of diffusion potential on diffusion with potassium caprate and sodium oleate.

Namely, for potassium caprate, by addition of only small amount of electrolyte, influence of diffusion potential disappears completely. On the other hand, with sodium oleate, this influence appears in the region of moderately high electrolyte concentration.

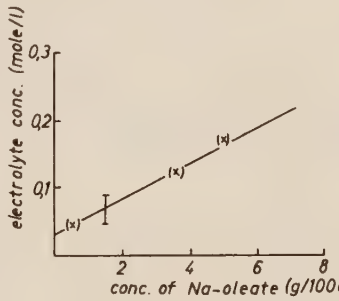


Fig. 16. Relation between concentration of sodium oleate and concentration of added electrolyte which extinguishes the influence of diffusion potential

This means that degree of dissociation of micelle of sodium oleate is larger than that of potassium caprate according to the theory of *Hartley* and *Robinson* (19). As well known, monomer of sodium oleate has a double bond so that its micelle must have a looser structure than that of potassium caprate. Therefore the distance between the ionizable group is larger for the former than for the latter. It is natural that degree of dissociation of micelle is larger for sodium oleate than for potassium caprate. In the case of potassium caprate, the influence of diffusion potential becomes negligible with addition of about 0.01 N electrolyte. But for sodium oleate, concentration of added electrolyte which can extinguish the influence of diffusion potential is different from concentration of sodium oleate as in fig. 11. Fig. 16 shows the relation between the two.

Ordinate in fig. 16 is the concentration of added electrolyte where $D_{2,0}$ becomes $13 \sim 14 \times 10^{-7}$ cm²/sec which is the diffusion

coefficient without diffusion potential. There is good linear relationship between the two. About 0.05 N of added electrolyte is sufficient to prevent completely the influence of diffusion potential near the 1st CMC. More electrolyte added, causes the decrease of CMC (32) and increase of micellar molecular weight (29, 33). Therefore, 0.044 N potassium hydroxide solution is used as solvent in further experiment.

v) Relation between diffusion coefficient and CMC: The diffusion coefficient of the solution of potassium caprate decreases rapidly from about 1.3 g/100 cc and becomes minimum at about 2.6 g/100 cc, then increases gradually, as in fig. 12. This region where the diffusion coefficient varies rapidly, i. e., 1.3 to 2.6 g/100 cc, is moderately broad, although C_{m_1}, (1.6 g/100 cc) from viscosity method is included in it. Therefore, it is difficult to obtain CMC accurately from diffusion measurement. The quite analogous curve is obtained for dodecyltrimethylammonium chloride recently (13). The diffusion coefficient extrapolated to 1.6 g/100 cc is 18.5×10^{-7} cm²/sec for $D_{2,0}$ and 16.4×10^{-7} cm²/sec for $D_{1,0}$, as in table 4. *Lamm* measured diffusion of potassium caprate solution at 20° C and obtained 12.1×10^{-7} cm²/sec as diffusion coefficient of micelles (10). But he used 1 N aq. solution of potassium chloride as solvent. Therefore micellar molecular weight might increase moderately. As a fact, the 1st CMC of his measurement is lower than 0.02 mole/l, compared with about 0.1 mole/l of its 1st CMC in pure water. Approximate M_m-value can be calculated from eq. [15]. Namely, $M_{me}/M_{m_0} = (c_{c_0}/c_{ce})^{0.29}$ where M_{me}, c_{c_0} and M_{m_0}, c_{c_0} mean micellar molecular weight and 1st CMC for the presence and absence of swamping electrolyte, respectively. If concentration of added electrolyte is 1 N., $M_{me}/M_{m_0} > (0.1/0.02)^{0.29}$. Namely, $M_{me} > 1.59\ M_{m_0}$. On the other hand, if concentration of added electrolyte is 0.044 N, $M_{me}/M_{m_0} = (0.1/0.072)^{0.29}$. Namely, $M_{me} = 1.10\ M_{m_0}$. This result shows clearly that micellar molecular weight increases remarkably in *Lamm*'s experiment and his result cannot be compared with our's which is obtained by the experiment of relatively small amount of swamping electrolyte.

P. D. is 1.13 at the 1st CMC which means that micelle is comparatively monodisperse. This result is consistent with that of *Lamm* and *Högberg* of sodium caprate in pure water (9).

As in fig. 13, the diffusion coefficient of sodium oleate increases gradually with its concentration, but sudden drop is seen at the concentration range of 5.5 to 6.5 g/100 cc. This concentration range coincides with the kink of point η_{sp}/c by *Hess* et al. (6) and corresponds to the 2nd CMC, first proposed by *Harkins, Mattoon* and *Stearns* (27). This value can be computed from eq. [10] by the method of the present authors (24). The diffusion coefficient extrapolated to the 1st CMC (about 0.03 g/100 cc) is 9.6×10^{-7} cm²/sec for $D_{2,0}$ and 8.8×10^{-7} cm²/sec for $D_{1,0}$, as in table 4. P. D. extrapolated to the 1st CMC is 1.09 and micelle is moderately monodisperse.

Considering the fact that η_{sp}/c increases rapidly after the 2nd CMC whereas the diffusion coefficient decreases suddenly in this neighbourhood as is shown above, the 2nd CMC is understood as the detergent concentration where formation of larger micelles begins. This view was already proposed by *McBain* on the basis of diffusion and X-ray diffraction measurement (34). Furthermore, considering that I-band begins to appear in X-ray diffraction at the 2nd CMC, we can suppose that at this concentration primary micelles begin to locate at some lattice point so that the micellar interaction begins to increase rapidly. This is supported by *Harkins* and *Corrin* through their experiment on long spacing X-ray diffraction of concentrated detergent solutions (35). At present it is difficult to decide which explanation of the two is correct. *Vetter* also found that diffusion coefficient of Aerosol MA decreases rapidly near the 2nd CMC (11).

vi) Hydration layer of micelle: *Mysels* (12) investigated light scattering and diffusion of sodium dodecylsulfate solution and concluded that hydration layer of micelle is about monomolecular thick. Assuming a spherical micelle model, we can calculate the thickness of hydration layer as follows.

If micellar molecular weight calculated from eq. [16] is designated as M_m, micellar radius, r_m, can be obtained from eq. [17].

$$r_m = \left(\frac{3\ M_m}{4\pi \varrho_m \cdot N_A} \right)^{1/3}, \qquad [17]$$

where ϱ_m is micelle density and N_A is *Avogadro*'s number.

r_m from eq. [17] is the radius of micelle without hydration layer.

On the other hand, the overall micelle radius, r, which includes hydration layer, can

Table 7
Thickness of hydration layer

substance	temp. (° C)	solvent	ϱ_m [1]	M_m [2]	D_0 ($\times 10^{-7}$ cm²/sec)	η [3] (poise)	r from D_0 (Å)	r_m from M_m (Å)	$r - r_m$ (Å)
potassium caprate	20	0.044 N KOH	1.10	7500	17.4	0.010	12.3	13.8	— 1.0
sodium oleate	20	„	(1.1)	38000	9.2	0.010	23.2	23.8	— 0.6
potassium caprylate	20	1 N KCl + 1 N KOH	1.15	5100 ~ 6500	17.0 [3]	0.010	12.5	12.0 ~ 13.0	— 0.5 ~ 0.5
potassium caprate	20	„	1.10	9900 ~ 11000	12.1 [3]	0.010	17.6	15.2 ~ 15.8	1.8 ~ 2.4
potassium laurate	20	„	1.07	22800	9.9 [3]	0.010	21.5	20.3	1.2
Aerosol MA	25	0.257 N NaCl	1.14 [4]	19000	13.8 [4]	0.009	17.1	18.7	— 1.6

[1]) *K. Hess, W. Philippoff* and *H. Kiessig*, Kolloid-Z., **88**, 40 (1939).
[2]) Calculated from eq. [16].
[3]) *O. Lamm*, Kolloid-Z. **98**, 45 (1942).
[4]) *R. J. Vetter*, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 262 (1947).

be calculated from diffusion coefficient extrapolated to the 1st CMC, using eq. [18].

$$r = \frac{RT}{6\pi\eta \cdot D_0 \cdot N_A}, \qquad [18]$$

where R : gas constant
T : absolute temperature
η : viscosity of solvent
D_0: diffusion coefficient extrapolated to the 1st CMC.

Then, we obtain the thickness of hydration layer, i. e., $r - r_m$. Results of calculation are shown in table 7. In the table, we have calculated also three kinds of anionic detergents of which diffusion was measured by *Lamm* and Aerosol MA of which diffusion was measured by *Vetter*.

From table 7, it is seen overall micelle radius, r, from diffusion coefficient unexpectedly coincides with the micelle radius without hydration layer, r_m, calculated from micellar molecular weight. Therefore, it can be concluded that hydration layer is very thin and may be about monomolecular at most as was said by *Mysels* for sodium dodecylsulfate (12).

It is known that the dissociation degree of ionic micelle is generally about 0.1 to 0.3 (12, 35, 36). Namely, in aq. solution, the greater part of "gegen" ion stays undissociated from which we can explain that the micelle surface is not so hydrophilic and hydration layer of micelle may be not so thick.

The author wishes to express his sincere thank to Prof. Dr. *N. Sata* for his kind instruction in this work. The author also expresses his sincere thanks to Drs. *H. Okuyama* and *S. Saito* for their helps in the experiment and valuable discussions.

Summary

i) Viscosity of three kinds of aq. solution of ionic detergent, potassium caprate, sodium oleate and dodecylamine hydrochloride, is measured and CMC is calculated from viscosity number, η_{sp}/c, by the new method of the present authors.

ii) Micellar molecular weight calculated from intrinsic viscosity by the method of the present authors coincides moderately with that from CMC and from literature.

iii) The influence of diffusion potential is investigated by measuring dependence of diffusion coefficient on concentration of added electrolyte for potassium caprate and sodium oleate. It is found that its influence is larger for sodium oleate than for potassium caprate.

iv) Concentration dependence of diffusion coefficient of aq. solution of potassium caprate and sodium oleate is measured. It is shown that diffusion coefficient varies suddenly near the 1st and 2nd CMC. It is also concluded that micelle is moderately monodisperse in both cases.

v) Thickness of hydration layer of micelle is calculated from diffusion coefficient at the 1st CMC and micellar molecular weight from which was found that the hydration layer on micelle may be about monomolecular at most.

Zusammenfassung

1. Die Viskositätsmessungen wurden an wässerigen Lösungen einiger oberflächenaktiver Substanzen, nämlich Kalium-Kaprinat, Natrium-Oleat und Dodezylaminhydrochloriden durchgeführt, und ihre kritische Mizellkonzentration (CMC) nach neuer Methode des Verfassers berechnet.

2. Das aus der Viskositätszahl berechnete mizellare Molekulargewicht nach der Methode des Verfassers stimmt zufriedenstellend überein mit den Werten aus CMC und auch mit denen anderer Autoren.

3. Der Einfluß zugefügter Elektrolyte auf den Diffusionskoeffizienten der oberflächenaktiven Substanzen wurde gemessen. Natrium-Oleat ist empfindlicher als Kalium-Kaprinat.

4. Die Diffusionskoeffizienten zeigen in der Nähe der ersten sowie der zweiten CMC merkwürdige Änderungen. Dabei wurde zugleich festgestellt, daß die Mizellen der genannten oberflächenaktiven Substanzen ziemlich monodispers sind.

5. Die Dicke der Hydratationsschicht der Mizellen wurde ebenfalls berechnet. Sie ist bei den ersten CMC nicht größer als eine Molekülschicht.

References

1) *Lederer, E. L.*, Kolloidchemie der Seifen, p. 141 (Dresden und Leipzig 1932).
2) *Kurzmann, J.*, Kolloid-Beih. **5**, 427 (1914).
3) *Malik, K. S.* and *N. A. Yajnik*, Kolloid-Z. **35**, 322 (1925).
4) *Wright, K. A.* and *H. V. Tartar*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 544 (1939).
5) *Lamm, O.* and *H. Högberg*, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).
6) *Hess, K., W. Philippoff* and *H. Kiessig*, ibid. **88**, 40 (1939).
7) *Jander, G.* and *K. F. Weitendorf*, Angew. Chem. **47**, 197 (1934).
8) *Hartley, G. S.* and *D. R. Runnicles*, Proc. Roy. Soc. A **168**, 419 (1938).
9) *Lamm, O.* and *H. Högberg*, Kolloid-Z. **91**, 10 (1940).
10) *Lamm, O.*, ibid. **98**, 45 (1942).
11) *Vetter, R. J.*, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 262 (1947).
12) *Stigter, D. S., R. J. Williams* and *K. J. Mysels*, J. Phys Chem. **59**, 330 (1955).
13) *Parker, R. A.* and *S. P. Wasik*, ibid. **63**, 1921 (1959).
14) *Okuyama ,H.* and *K. Tyuzyo*, Bull. Chem. Soc. Japan **27**, 259 (1954).
15) *Harwood, H. J., A. W. Ralston* and *W. B. Selley*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1916 (1941).
16) a) *Philpot, J. St. L.*, Nature **141**, 283 (1938).
b) *Svensson, H.*, Kolloid-Z., **87**, 181 (1939); **90**, 141 (1940).
17) *Neurath, H.*, Chem. Rev. **30**, 357 (1942).
18) *Stigter, D., R. J. Williams* and *K. J. Mysels*, J. Phys. Chem. **59**, C30 (1955).
19) a) *Hartley, G. S.* and *C. Robinson*, Proc. Roy. Soc. A **134**, 20 (1931).
b) *Bruins, H. R.*, Kolloid-Z. **57**, 152 (1931).
20) *Lamm, O.*, Nova Acta Regiae Soc. Scien. Upsal., IV, **10**, No. 6, (1937).
21) *Gralén, N.*, Dissertation (1944).
22) a) *Gralén, N.*, Kolloid-Z. **95**, 188 (1941).
b) *Sata, N., H. Okuyama* and *K. Tyuzyo*, ibid. **121**, 46 (1951).
23) a) *Gralén, N.*, Dissertation (1944).
b) *Rosenberg, J. L.*, (Private Communication 1953).
24) a) *Sata, N.* and *K. Tyuzyo*, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 177 (1953).
b) *Okuyama, H.* and *K. Tyuzyo*, ibid. **27**, 259 (1954).
25) a) *Mattoon, R. W., R. S. Stearns* and *W. D. Harkins*, J. Chem. Phys., **16**, 644 (1948).
b) *Harkins, W. D.*, The Physical Chemistry of Surface Films, p. 304 (London 1952).
26) *Sata, N.* and *K. Tyuzyo*, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 177 (1953).
27) *Mattoon, R. W., R. S. Stearns* and *W. D. Harkins*, J. Chem. Phys. **16**, 644 (1948).
28) *Tyuzyo, K.*, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 117 (1958).
29) *Debye, P.*, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 1 (1949).
30) *Cohen, E.* and *H. R. Bruins*, Z. phys. Chem. **103**, 347 (1923).
31) a) *Nernst, W.*, Z. phys. Chem. **2**, 613 (1888).
b) *Haskell, R.*, Phys. Rev. **27**, 145 (1908).
c) *Hartley, G. S.* and *C. Robinson*, Proc. Roy. Soc., A **134**, 20 (1931).
d) *Bruins, H. R.*, Kolloid-Z. **54**, 265, 272; **57**, 152 (1931).
32) *Corrin, M. L.* and *W. D. Harkins*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 683 (1947).
33) *Mysels, K. J.*, J. Colloid Sci. **10**, 507 (1955).
34) *McBain, J. W.*, Nature **145**, 702 (1940).
35) a) *Harkins, W. D.*, J. Chem. Phys. **16**, 156 (1948).
b) *Corrin, M. L.*, ibid. **16**, 844 (1948).
36) *Philippoff, W.*, Trans. Faraday Soc., Discussion, No. 11, 96 (1951).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Decolourisation of Brilliant Green under Ultrasonic Radiations

By Sheo Prakash and Satya Prakash

With 2 figures and 6 tables

(Received September 30, 1960)

The decolourisation of the aqueous solutions of Congo red, chrysoidin, and aniline blue (water soluble) when exposed to the action of ultrasonic radiation was reported by the authors in their previous communications (1–3). In the present paper we are submitting our results on the *fading* of an aqueous solution *of brilliant green* when exposed to ultrasound.

Azami and *Hinohara* (4) also observed the decolourisation of brilliant green due to ultrasonic waves of 930 KC/sec. frequency. *Desai* and *Vaidya* (5) studied the action of light on aqueous brilliant green solution and observed that the fading of the dye solution is a linear process.

Experimental

A stock solution of brilliant green (B.D.H.) containing 0.08 g. in 1000 ml. of distilled water was prepared for the detailed study. This was diluted then to various concentrations. A known volume of the solution was placed in a special flat bottomed ground stoppered jena glass bottle which was held vertically above the ultrasonic beam. The source of ultrasonic power was a high frequency ultrasonic generator of *Mullard* type E-7562 with a 1.5 KW oscillator. The electrical input to the barium titanate transducer with a frequency of 1 MC/sec. was 225 Watts per sq. cm. The crystal was kept in a bath of water at constant temperature of 32 degrees centigrade and the distance between the vessel and crystal was so adjusted as to get the maximum fountain. The solutions were exposed for different intervals and the results noted. The effect of hydrogen

Table 1

Conc. of brilliant green in g./l.	0.0096	0.0064	0.0048	0.0032	0.0026	0.0013
Colorimetric readings	460	315	222	152	115	59

Table 2

Effect of alcohol

Concentration of brilliant green = 0.0064 g./l.

Exposure (in minutes)	Colorimetric readings	pH	Specific conductivity $\times 10^4$ mhos (32° C)
0	318	6.3	0.1628
5	282	6.1	0.1940
10	268	5.8	0.2079
20	264	5.6	0.2772
40	256	5.4	0.3465

Table 3

Exposure (in minutes)	Colorimetric readings	Concentration $(a-x)$ extrapolated	K (unimolecular) (32° C)
(A) Conc. of brilliant green = 0.0064 g./l.			
0	315	0.00640 (a)	0.818
5	171	0.00360	0.756
10	90	0.00195	0.755
15	59	0.00130	0.736
20	44	0.00100	0.708
40	23	0.00052	
	(average of last four)		0.739
(B) Conc. of brilliant green = 0.0096 g./l.			
0	460	0.0096 (a)	0.502
10	210	0.00440	0.449
15	156	0.00328	0.447
25	93	0.00198	0.449
40	56	0.00123	0.461
60	36	0.00080	0.464
70	28	0.00068	
	(average of last five)		0.452
(C) Conc. of brilliant green = 0.0128 g./l.			
0	536	0.0128 (a)	0.430
10	329	0.00685	0.357
15	263	0.00550	0.340
20	205	0.00423	0.369
30	118	0.00266	0.427
50	68	0.00138	0.368
80	44	0.00100	0.392
100	32	0.00075	
	(average of last six except fifth)		0.365

peroxide on the brilliant green solution, for comparison was studied by adding 1 ml. of hydrogen peroxide of known strength to the known volume of the unexposed brilliant green solution and the change in colour with the passage of time recorded. To see the effect of presence of alcohol, 1 ml. of absolute alcohol (B.D.H.) was added to the given volume of solution, while maintaining the total volume as constant at 25 ml. In every case, 20 ml. of dye solution were taken for experiments. The mixture of the dye solution and alcohol was exposed for the same time as that containing no alcohol. The spectrophotometric data were obtained from Unicam spectrophotometer. The change in concentration of the dye solution was found out by recording the colorimetric readings by means of a *Klett-Summerson* photoelectric colorimeter using the filter no. 60 which covers a range of wavelength between 580 and 640 mμ. pH measurement was done by Leeds Northrup pHmeter using glass electrodes, and electrical conductivity was measured by Leeds Northrup *Kohlrausch*'s bridge. The values given in table 1 have been used to extrapolate the concentration of the dye during the course of exposure to the radiation.

Discussion

As is evident from the table 3, the values of velocity constants K, calculated from the relation $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$, where a is the initial concentration, $(a - x)$ the change in concentration with time t in seconds, are

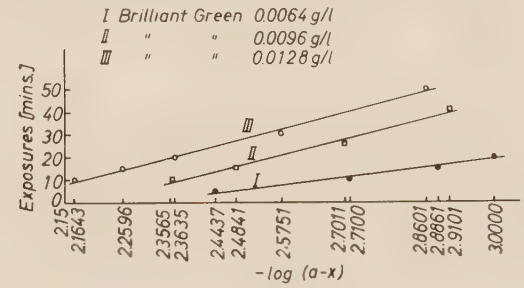


Fig. 1. Vide text

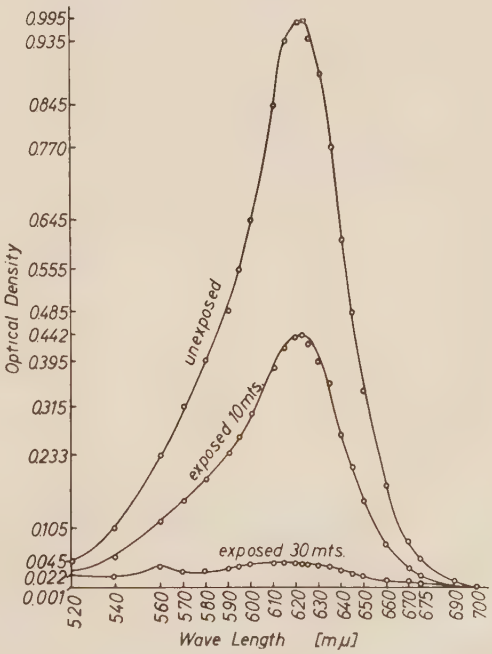


Fig. 2. Vide text

Table 4
Spectrophotometric observations
Conc. of brilliant green = 0.0064 g./l.

Wave length (mμ)	Optical density Unexposed	Exposed (10 minutes)	Exposed (30 minutes)
520	0.045	0.028	0.022
540	0.105	0.055	0.020
560	0.233	0.115	0.037
570	0.315	0.152	0.030
580	0.395	0.192	0.030
590	0.485	0.235	0.035
595	0.555	0.262	0.037
600	0.645	0.305	0.043
615	0.935	0.420	0.044
620	0.990	0.440	0.042
623	0.995	0.442	0.038
625	0.960	0.425	0.038
630	0.900	0.395	0.037
635	0.770	0.335	0.037
640	0.610	0.268	0.027
645	0.485	0.210	0.023
650	0.345	0.152	0.018
660	0.180	0.075	0.012
670	0.082	0.035	0.012
675	0.053	0.022	0.007
690	0.016	0.006	0.005
700	0.000	0.000	0.000

Table 5
Change in p_H and specific conductivity
Conc. of brilliant green = 0.0064 g./l.

Exposure (in minutes)	p_H	Sp. conductivity $\times 10^4$ mhos (32° C)
0	6.30	0.1386
5	5.80	0.2009
10	5.60	0.2633
15	5.20	0.2910
20	5.05	0.3534
40	4.55	0.4158

Table 6
Effect of hydrogen peroxide
Conc. of brilliant green = 0.0064 g./l.

Time (in minutes)	Colorimetric readings with hydrogen peroxide concentrations 0.0136 N	0.0068 N	0.0034 N
0	315	316	316
10	288	299	305
20	258	270	289
40	204	242	264
80	176	199	242
120	150	186	230
180	129	174	—

fairly constant. Also, the curves in fig. 1 are straight lines. Hence the reaction is in all probability unimolecular. Plot of optical density against wavelength in fig. 2 reveals that the absorption maxima of unexposed and exposed solutions are the same. It is only towards the end when the solution becomes almost colourless that the curve becomes irregular, probably due to the structural changes. So long as the colour persists, the structure does not change. At the end, colourless products appear to be formed as is shown by the curve. The changes in p_H and spec. conductivity are due to the generation of hydrogen peroxide and other acidic substances.

Comparing the colorimetric readings of table 2 and 3, we find that a 0.0064 g./l. solution gets almost decolourised in 40 mts. exposure, whereas the same solution shows only a two-third change in colour when a little of absolute alcohol is present in the system. *Khenokh* and *Lapinskaya* (6) have observed that alcohols are oxidised by the ultrasonic waves. It seems probable that the activated oxygen which is helpful in oxidising the dye and in its decolourisation, is being taken away by alcohol for its oxidation and thus the alcohol is inhibiting the decolourisation of the dye solution. Hydrogen peroxide is produced when water is subjected to ultrasound. The results in table 6 reveal that in 40 mts. time the decolourisation is comparatively very small due to ultrasonic waves. It means that the hydrogen peroxide which is produced in very little amount may be playing some rôle in the decolourisation, but the entire reaction cannot be due to hydrogen peroxide alone. It is likely that it initially starts the change which further proceeds under the action of ultrasonic waves. The cavitation energy is sufficient to break the molecules of the dye. Primarily, it breaks up the water molecule by the absorption of 118 K. cal. per gram mole of energy supplied by the waves.

$$HOH \rightarrow H^* + OH^* .$$

The H and OH radicals thus produced are in an activated state. The dissolved oxygen also gets activated by the cavitation. All these facts seem to be responsible for the conversion of the dye into colourless products.

The authors are grateful to the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs, Government of India for the award of a scholarship to one of us (*Sheo Prakash*).

Summary

Ultrasonic radiations from a *Mullard* generator with barium titanate crystal as transducer having a frequency 1 MC/sec. and power output 225 W/sq. cm. have been used to study the decolourisation of aqueous solutions of brilliant green dye. Absorption curves obtained from spectrophotometric data demonstrate

the fading of the colour of the dyestuff with the time of exposure. The reaction has been found to be unimolecular and average velocity constants are 0.739, 0.452 and 0.365 for concentrations 0.0064, 0.0096 and 0.0128 g./l. respectively. The presence of small amount of ethyl alcohol inhibits the fading. Cavitation and oxidation due to the presence of some activated oxygen from the dissolved air seem to be the cause of fading.

Zusammenfassung

Ultraschallbestrahlung von einem *Mullard*-Generator mit Bariumtitanat-Kristallen als Schallgeber (Frequenz 1 MHz; 225 W/cm² als Strahlungsleistung) wurde angewandt, um die Entfärbung von wäßrigen Lösungen aus Brillantgrün zu untersuchen. Die erhaltenen Adsorptionskurven aus spektrometrischen Daten zeigen das Verschwinden des Farbstoffs mit wechselnder Zeit der Bestrahlung. Die Reaktion ist unimolekular, und die mittleren Geschwindigkeitskonstanten sind 0,739, 0,452 und 0,365 für die Konzentrationen 0,0064, 0,0096 und 0,0128 g/l. Die Anwesenheit geringer Beträge von Äthylalkohol unterbindet die Entfärbung. Gravitation und Oxydation, verursacht durch die Gegenwart von Spuren aktivierten Sauerstoffs aus der gelösten Luft, scheinen die Ursache für die Entfärbung zu sein.

References

1) *Prakash, S.* and *S. Prakash*, J. Acoust. Soc. Amer. **32**, 138 (1960).
2) *Prakash, S.* and *S. Prakash*, J. Ind. Chem. Soc. **36**, 601 (1959).
3) *Prakash, S.* and *S. Prakash*, Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **3**, 31 (1960).
4) *Azami, T.* and *T. Hinohara*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. **72**, 453 (1951).
5) *Desai, C. M.* and *V. K. Vaidya*, J. Ind. Chem. Sec. **31**, 389 (1954).
6) *Khenokh, M. A.* and *E. M. Lapinskaya*, Zhur. Obshchei Khim. **23**, 1464 (1953).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Conductometric Studies on the Precipitation of Thorium Hydroxide

Part II: Effect of Age on the Conductance of the Systems Containing the Precipitated Hydroxide

By Rameshwar Prasad and Arun K. Dey

With 6 figures

(Received May 23, 1960)

Introduction

In Part I of this series we have reported our results on the precipitation of thorium hydroxide, studied by the electrical conductance method. This paper records our results of the changes of electrical conductances of the systems on progressive ageing.

The phenomenon of ageing of hydrous oxides offers considerable interest for investigation. Ageing is usually known to be accompanied by the growth of secondary particles and change of orientation of the structural unit of the secondary particles. It has been suggested that changes in ageing are due to various reasons, one of which probably involves the mutual neutralisation of acidic and basic properties of the amphoteric hydroxide leading to the formation of an inert type of compound; hence this results in the diminution of the surface activity and chemical reactions of the hydrous oxide with age.

Dey and *Ghosh* (1) and *Gupta* and *Ghosh* (2) investigated changes and effect of age on electrical conductance of a ferric chloride solution with the progressive addition of alkali. *Kulshrestha, Dey* and *Ghosh* (3) determined the percentage of hydrolysis at different stages where sodium hydroxide was gradually added to a solution of stannic chloride. Similar work on the precipitation of hydrous chromium oxide was done by *Tewari* and *Ghosh* (4). *Varshney* and *Dey* (5) used the conductometric method to investigate the precipitation and redissolution of zinc hydroxide from a zinc chloride solution with the stepwise addition of sodium hydroxide.

Experimental

Solutions of thorium chloride and sodium hydroxide were prepared and standardised as described in part I (6). The electrical conductance measurements were carried out by the same arrangement as already described.

In several 50 ml. volumetric flasks, a known volume of standard thorium chloride solution was pipetted and to it varying amounts of sodium hydroxide solution were added and the total volumes of the mixtures were raised to 50 ml by the addition of carbon dioxide free water. The conductance of each was then determined after (a) 5 minutes (b) 24 hours (c) 168 hours. The observation taken after 5 minutes was regarded as the zero hour reading. A large number of experiments were performed and the results of some of the typical ones are represented in the figures below.

The reverse titrations were also performed i. e. a constant volume of sodium hydroxide was taken in the flasks and varying amounts of thorium chloride were added to it. The rest of the procedure was similar to that described above.

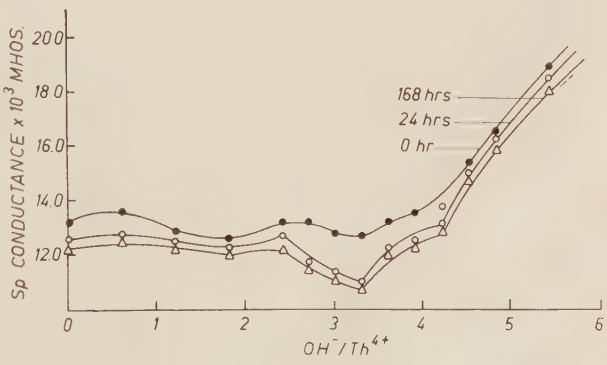


Fig. 1. Effect of age on conductance of mixtures of 0.05 M $ThCl_4$ and varying amounts of NaOH

Results

The effect of age on mixtures containing 0.05 M thorium chloride and varying amounts of sodium hydroxide are plotted in fig. 1. The nature of the curves are in general similar but show some changes with ageing. Here the conductance of the mixtures in all the cases diminishes, with increase in age. The minima points in the aged samples become more prominent but remain at 3.3 equivalent in all the cases.

The results on the age of the mixtures containing 0.02 M thorium chloride and varying amounts of sodium hydroxides are plotted in fig. 2. The variation in the conductance with age is less prominent where the solutions used are more dilute. There is no change in the minimum point on ageing. With 24 hours of ageing, the conductance of all the mixtures decreases but with further ageing for 168 hours, the conductance increases and exceeds the original value.

The results obtained on the ageing of mixtures containing 0.01 M thorium chloride and varying amounts of sodium hydroxide have been represented graphically in fig. 3. Here, too, the changes are very small as may be seen and there is no change in the equivalence point. The conductance of the mixtures diminishes with 24 hours of ageing, increases again after 168 hours but does not exceed the original conductance.

The effect of age on mixtures of 0.005 M thorium chloride and varying amounts of sodium hydroxide has been shown graphically in fig. 4 on a much enlarged scale for conductance. The solutions in this case are much more dilute and the change in conductance is not very marked. The conductance in all the cases increases with the progressive age of the mixtures.

The results of age on the mixtures of 0.08 M sodium hydroxide and varying amounts of thorium chloride are shown in fig. 5. In this case the conductance in general, increases with age. The minima of the curves remain at 3.8 in all the three curves.

The results on the age of the mixtures of 0.04 M sodium hydroxide and varying amounts of thorium chloride are represented in fig. 6. The conductance decreases first with age but increases with 168 hours

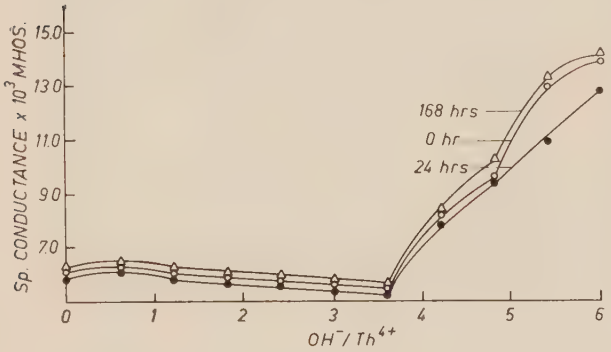


Fig. 2. Effect of age on conductance of mixtures of 0.02 M $ThCl_4$ and varying amounts of NaOH

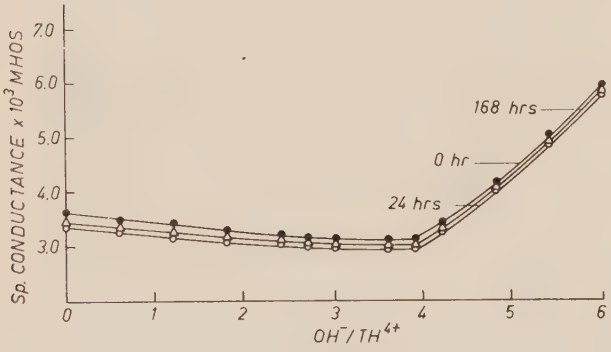


Fig. 3. Effect of age on conductance of mixtures of 0.01 M $ThCl_4$ and varying amounts of NaOH

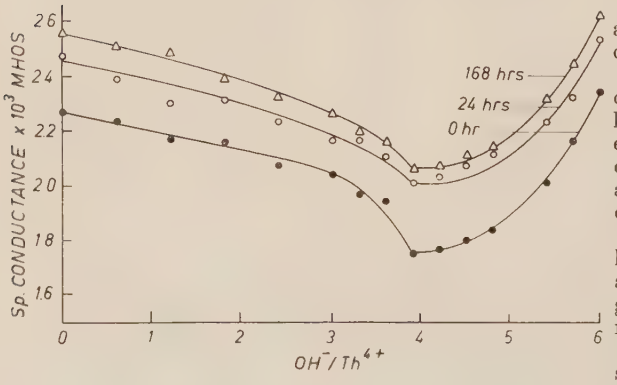


Fig. 4. Effect of age on conductance of mixtures of 0.005 M $ThCl_4$ and varying amounts of NaOH

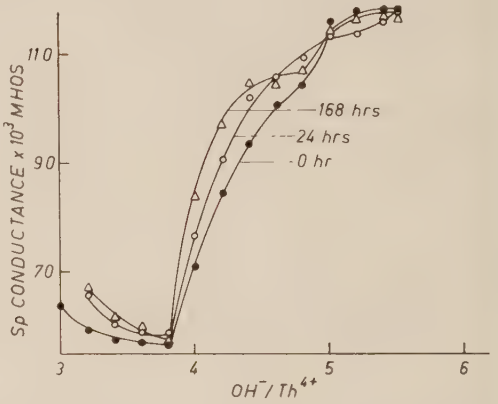


Fig. 5. Effect of age on conductance of mixtures of 0.08 M NaOH and varying amounts of $ThCl_4$

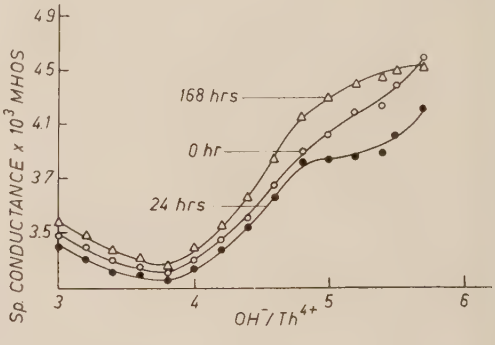


Fig. 6. Effect of age on conductance of mixtures of 0.04 M NaOH and varying amounts of $ThCl_4$

of ageing and exceeds the original conductance. The solutions of this figure are more dilute than in fig. 5.

Discussion

The results obtained on the conductometric study of the precipitation of thorium hydroxide are as follows:

(a) The electrical conductance of the mixtures with progressive addition of sodium hydroxide decreases till the curve reaches a minimum indicating the precipitation of the hydroxide. When the precipitation is complete, further addition of alkali increases the conductance of the mixtures as shown by a rise in the curve after a minimum point.

(b) As the mixtures are allowed to age, there is a change in the conductance of the system, the change being only prominent in the case of concentrated solutions.

The conductance of all the mixtures diminishes with ageing. This may be due to decrease in the total number of conducting ions. The adsorptive capacity of the precipitated hydroxide is responsible for removing ions from the system by adsorption and thus, this observation might be understood. It may further be noted that as the amount of sodium hydroxide is increased, the effect of age becomes less marked, i. e. the difference in conductance between the three curves is small. This may be ascribed to be due to rapid ageing in presence of excess of sodium hydroxide.

In fig. 2 where the solutions are more dilute, the effect of age is different from that in fig. 1. Here we find that there is at first a decrease in the conductance due to adsorption but after prolonged ageing the precipitated hydroxide looses its adsorptive capacity and the adsorbed electrolyles are released as shown by an increase in conductance after 168 hours of ageing. It appears that a part of the electrolytes remains adsorbed during precipitation itself which are ultimately released on ageing and therefore, the conductance after 168 hours of ageing is more than the initial conductance noted with the zero hour reading.

With a still dilute solution (fig. 3) the results are similar to those in fig. 2. In this case, however, the amount of thorium hydroxide precipitated is much less and hence initially not many electrolytes are adsorbed and therefore, there is no appreciable release of electrolytes from the original precipitate. The fact that the initial adsorption of ions is not considerable, is also supported by the fact that the minimum of the curve in this case lies very near to four equivalents.

Fig. 4 shows the results with most dilute solutions. Here the effect of age is very small. It is clear that the precipitated mass being very small in amount does not adsorb appreciable quantities of electrolytes from the system. Thus, there is no diminution of conductance.

Fig. 5 and 6 represent the effect of age when varying amounts of thorium chloride were added to the given amount of sodium hydroxide. The results are similar to those of previous figures.

Acknowledgement

The authors express their gratitude to Prof. *S. Ghosh* and to the late Dr. *S. P. Mitra* for their keen interest. They also thank the Council of Scientific and Industrial Research, India, for supporting the work and for the award of an assistantship to one of them (R. P.).

Abstract

This paper presents the effect of age on the conductance of hydroxide precipitated from thorium chloride with progressive addition of alkali. The effect of age on reverse titration has also been studied. Conductance study on the aged samples reveals that in every case there is at first a decrease in the electrical conductance of mixture and then an increase on prolonged ageing. This phenomenon is more marked with the concentrated solutions where it is presumed that adsorption of ions is more marked resulting in the diminution of electrical conductance. With dilute solutions, the precipitated mass being very small in amount does not adsorb appreciable amount of electrolytes from the system. On prolonged ageing there is a decrease of the surface reactivity of the precipitated mass, resulting in the release of adsorbed electrolytes and hence the increase in conductance of the system.

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die Wirkung der Alterung auf die Leitfähigkeit von Hydroxid, ausgefällt aus Thoriumchlorid mit fortschreitender Zufügung von Alkali. Auch der Alterungseinfluß auf den umgekehrten Vorgang: Zufügung von Thoriumchlorid zu Alkali, wurde untersucht. Die Leitfähigkeitsmessungen an gealterten Proben zeigen, daß zunächst stets eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Mischungen und später eine Zunahme mit fortschreitender Alterung stattfindet. Dieses Phänomen ist für konzentriertere Lösungen ausgeprägter, bei denen ja wohl auch die Adsorption der Ionen stärker ist und damit die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Bei verdünnten Lösungen adsorbiert die dem Betrag nach sehr kleine ausgefällte Masse keine wesentlichen Beträge von Elektrolyten aus dem System. Mit verlängerter Alterung findet eine Abnahme der Oberflächenreaktivität des Fällproduktes statt, was die Freigabe von adsorbierten Elektrolyten und damit eine Zunahme der Leitfähigkeit des Systems zur Folge hat.

References

1) *Dey, A. K.* and *S. Ghosh*, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 66 (1950).
2) *Gupta, S. R.* a. *S. Ghosh*, Z. phys. Chem. **204**, 6 (1955).
3) *Kulshrestha, N. K., A. K. Dey* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **141**, 106 (1955).
4) *Tewari, S. N.* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **130**, 167 (1953).
5) *Varshney, K. C.* and *A. K. Dey*, Proc. Nat. Acad. Sci. (India) **26** A, 256 (1957).
6) *Prasad, R.* and *A. K. Dey*, Kolloid-Z. **174**, 155 (1961).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

The Influence of Ultrasonic Waves on Manganese Dioxide Sol

By Satya Prakash and Alakh Dhari Pandey

With 5 tables

(Received September 8, 1960)

Introduction

In a series of publications (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) from these laboratories, we have reported our results on the influence of ultrasonic waves on colloids. In the present communication, we are recording our observations on the negatively and positively charged manganese dioxide sols.

Experimental

The negatively charged manganese dioxide sol was prepared by the method described by *Swiontkowski* (9) by the interaction of a dilute solution of hydrogen peroxide on potassium permanganate (N/10) at 32° C. The sol thus prepared was dialysed for a week when it was free from alkali and it contained 0.95 g. of manganese dioxide per liter. The sol exhibited marked ageing effect and therefore, we have indicated in our experiments the age of the sol also.

The positively charged colloidal sol was prepared by the method described by *Chakravarti* and *Dhar* (10). A (N/10) solution of ferric chloride was mixed with a standard (N/10) solution of potassium permanganate. A dilute solution of hydrogen peroxide was then added with a constant stirring to this mixture in small quantities at a time till almost the whole of the permanganate reacted with it. The sol thus prepared was then dialysed for 10 days till free from iron, chloride and hydroxyl ions. The sol contained 0.3242 g. of ferric oxide per liter and 1.6476 g. of the mixed weight of ferric oxide and manganese dioxide.

The ultrasonic power was obtained from the *Mullard*'s high frequency ultrasonic generator, type *E*. 7562 using a barium titanate transducer having a frequency of 1 Mc/s and output of 225 watts per square centimeter. A constant volume (30 ml.) of the sol was exposed each time to ultrasonic waves in a jena glass bottle. The distance between the crystal and the reaction vessel was adjusted by a spherometer arrangement to get a good fountain.

Results and Discussion

Negatively charged manganese dioxide sol. Conductivity and hydrogen ion concentration

We have studied the change in the specific conductivity and hydrogen ion concentration of the sol after exposing it to the ultrasonic waves for different intervals of time at four different concentrations (A, $A/2$, $A/3$ and $A/4$) where A was the original sol. The results are given in table 1.

From this table, we see that there is an increase in the specific conductivity and a slight increase in the hydrogen ion concentration as the time of exposure is increased. It may also be noted that the change in p_H values slowed down with the time of exposure to the ultrasonic waves.

Table 1

Temperature = 32° C
Fresh sol

Exposure (minutes)	Sol A Sp. cond. $\times 10^4$ ($ohm^{-1}\,cm^{-1}$)	p_H	Sol $A/2$ Sp. cond. $\times 10^4$ ($ohm^{-1}\,cm^{-1}$)	p_H	Sol $A/3$ Sp. cond. $\times 10^4$ ($ohm^{-1}\,cm^{-1}$)	p_H	Sol $A/4$ Sp. cond. $\times 10^4$ ($ohm^{-1}\,cm^{-1}$)	p_H
0	3.83	8.00	2.08	7.85	1.41	7.80	1.03	7.7
30	3.98	8.10	2.32	7.75	1.58	7.70	1.26	7.60
60	4.20	8.00	2.54	7.70	1.84	7.65	1.37	7.55
90	4.41	7.90	2.69	7.65	2.02	7.60	1.49	7.50
120	4.62	7.80	2.97	7.60	2.31	7.55	1.65	7.45
150	4.84	7.75	3.24	7.55	2.52	7.50	1.82	7.40
180	5.05	7.70	3.48	7.50	2.74	7.45	1.96	7.40
210	5.21	7.65	3.70	7.45	2.92	7.40	2.15	7.35
240	5.42	7.60	3.92	7.40	3.18	7.40	2.30	7.35

Table 2

Temperature = 32° C
Amount of sol taken = 2 ml.; total volume = 8 ml.; time allowed for coagulation = 30 minutes

Exposure (hours)	Time of auto-coagulation (hours)	Coagulation values with electrolytes N/40 KCl		N/400 $BaCl_2$		N/100 $AgNO_3$		N/500 $CuSO_4$	
		A	*A*/2	*A*	*A*/2	*A*	*A*/2	*A*	*A*/2
0	—	2.75	2.2	0.65	0.40	2.3	1.9	1.55	1.0
1	overnight	2.70	2.05	0.55	0.35	2.20	1.80	1.35	0.95
2	8	2.60	1.85	0.40	0.30	2.05	1.65	1.15	0.85
3	4	2.50	1.70	0.30	0.20	1.80	1.50	1.10	0.80
4	$1^1/_2$	coag.	coag.	coag.	coag.	1.55	1.40	0.85	0.70
5	at once	—	—	—	—	—	—	—	—

Table 3

Temperature = 32° C; sol taken = 2 ml.; total volume = 8 ml. sol added in slow addition each time = 0.5 ml.
Time of observation after last addition = $^1/_2$ hr.
Sol *A* (fresh)

Time of exposure in hours	N/100 silver nitrate when added whole at a time	when added slowly	Negative acclimatisation	N/500 copper sulphate when added whole at a time	when added slowly	Negative acclimatisation
0	2.30	2.00	0.30	1.55	1.30	0.25
1	2.20	1.80	0.40	1.30	0.95	0.35
2	2.05	1.60	0.45	1.15	0.80	0.35
3	1.80	1.25	0.55	1.05	0.65	0.40
4	1.50	coag.	—	0.85	coag.	—

Stability and acclimatisation

Ultrasonic waves have got a remarkable effect on the stability of the negatively charged manganese dioxide sol. The sol gets coagulated if allowed to stand for some hours after exposure to the ultrasonic waves. The time of autocoagulation decreases as the time of exposure to the ultrasonic waves is increased. The sol exposed for 5 hours or more becomes so unstable, that it coagulates. We have also recorded our results on coagulation of these exposed sols with a number of electrolytes. The results given in table 2 show that the coagulation values diminish as the time of exposure is increased.

Fresh sol was taken for autocoagulation, and coagulation with N/100 $AgNO_3$ and N/500 $CuSO_4$. The sol was 4 days old when coagulation studied with N/50 KCl, and 6 days old when studied with N/400 $BaCl_2$.

The manganese dioxide sol is well known for its negative acclimatisation; that is, when the coagulating electrolyte as silver nitrate or cupric sulphate is added in small quantities at a time, the amount of the electrolyte necessary for coagulation is considerably less than when the whole of the electrolyte is added in one instant. The results are given in table 3; it is seen from the table that as the time of exposure to the ultrasonic waves increases, the negative acclimatisation also gets more pronounced.

Reversibility

We have made an interesting observation that if the negatively charged manganese dioxide sol is coagulated with electrolytes, filtered, washed and then suspended in a fresh quantity of distilled water and exposed to ultrasonic waves, it rapidly passes to the colloidal state. If the coagulum is allowed to dry up partially, even then it shows a tendency to go back to the colloidal state at a slow speed when exposed to these waves. This cannot be due to the influence of hydrogen peroxide, since colloidal manganese dioxide is well known to catalyse the decomposition of hydrogen peroxide. Since the stability of manganese dioxide sol is due to the adsorbed hydroxyl ions, the acidity developed when the ultrasonic waves are passed into water, cannot account for the reversibility of the sol observed. We propose to suggest that the stability of the sol may be due to the preferential adsorption of a complex ion $HMn_nO_{(2n+1)}^-$ which constitutes the inner part of the double layer and is obtained from an acid $H_2Mn_nO_{(2n+1)}$ (11) of indefinite composition.

Positively charged manganese dioxide sol

When the positively charged manganese dioxide sol prepared as described in the earlier part is exposed to ultrasonic waves,

there is a change in the specific conductivity and hydrogen ion concentration. The ultrasonic waves have got a marked effect on the stability of this sol as shown by the coagulation values with electrolytes taken after exposure of the sol to different intervals of time. The results with the original sol are given in table 4.

Table 4

Temperature = 32° C. Sol taken = 2 ml. Total volume = 8 ml. Time = 30 minutes

Exposure (hours)	Sp. cond. $\times 10^4$ (ohm^{-1} cm^{-1})	p_H	Coagulation values N/800 potassium sulphate	N/600 potassium oxalate
0	1.593	4.10	2.30	2.05
1	1.931	4.40	2.20	2.00
2	2.298	4.65	2.15	1.95
3	2.574	4.85	2.10	1.90
4	2.758	5.00	2.00	1.85
5	2.942	5.15	1.95	1.80

The figures recorded in this table show that as a result of the mechanical action of ultrasonic waves and consequently as the surface energy on the particles decreases, the sol is rendered unstable and p_H is raised.

Table 5

Temperature = 32° C.

Fresh sol, specific cond. 1.593 $\times$ 10^4, p_H 4.1. Aged sol, specific cond. 1.612 $\times$ 10^4, p_H 4.25. Total volume = 8 ml. Sol taken = 2 ml. Time = 30 minutes

Manganese dioxide sol 4 months aged

Exposure (hours)	Sp. cond. $\times 10^4$ (ohm^{-1} cm^{-1})	p_H	Coagulation values N/800 potassium sulphate	N/600 potassium oxalate
0	1.612	4.25	1.95	1.70
1	2.051	4.55	1.90	1.65
2	2.342	4.75	1.85	1.62
3	2.884	5.00	1.80	1.60
4	3.012	5.20	1.70	1.55

A similar effect is observed when the sol is allowed to age for 4 months. Here the effect of ultrasonic waves is more pronounced (table 5).

Abstract

The influence of ultrasonic waves at 1 Mc/s and power 225 watts per square centimeter on both the positively and negatively charged manganese dioxide sols has been investigated. The negatively charged sol becomes unstable on exposure and it coagulates automatically on long exposure. The negative acclimatisation towards silver nitrate and copper sulphate was also studied and it was observed that the negatively charged manganese dioxide sol shows this effect more pronouncedly after exposure to the ultrasonic waves. If the coagulum obtained after the addition of electrolytes is washed and suspended in fresh quantity of distilled water and exposed to ultrasonic waves, it rapidly passes into the colloidal state. The positively charged sol also becomes unstable on exposure to ultrasonic waves.

Zusammenfassung

Der Einfluß der Ultraschallwellen von 1 MHz und 225 W/cm^2 auf positiv und negativ geladene Mangandioxydsole wurde untersucht. Das negativ geladene Sol wird bei Beschallung instabil und koaguliert bei längerer Exposition von allein. Die Erhöhung der Koagulationsneigung bei Zusatz kleinerer Mengen Silbernitrat und Kupfersulfat wurde ebenfalls untersucht: Das negativ geladene Mangandioxydsol zeigt diesen Effekt verstärkt nach Bestrahlung mit Ultraschall. Das nach Zufügung von Elektrolyten erhaltene Koagulat wurde ausgewaschen und in einer frischen Menge von destilliertem Wasser suspendiert und neuerlich bestrahlt. Dabei geht es rasch wieder in den kolloiden Zustand über.

Das positiv geladene Sol wird bei Beschallung ebenfalls instabil.

References

1) *Prakash, S.* and *A. K. Ghosh*, Kolloid-Z. **158**, 33 (1958).

2) *Prakash, S.* and *A. K. Ghosh*, Kolloid-Z. **160**, 33 (1958).

3) *Prakash, S.* and *A. K. Ghosh*, J. Colloid Sci. **14**, 338 (1959).

4) *Prakash, S.* and *A. D. Pandey*, J. Indian Chem. Soc. **36**, 696 (1959).

5) *Prakash, S.* and *A. D. Panday*, Kolloid-Z. **167**, 39 (1959).

6) *Ghosh, A. K.* and *S. Prakash*, Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **2**, 15 (1959).

7) *Prakash, S.* and *A. K. Ghosh*, Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **2**, 219 (1959).

8) *Pandey, A. D.* and *S. Prakash*, Vijnana Parishad Anusandhan Patrika **3**, 79 (1960).

9) *Swiontkowski*, Ann. Chem. **141**, 205 (1867).

10) *Chakravarti, M. N.* and *N. R. Dhar*, J. Phys. Chem. **31**, 997 (1927).

11) *Cocosinschi, Al. St.*, Z. anorg. Chem. **186**, 176 (1930).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller****, Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 5.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

Über die Kristallisation von aus der Gasphase kondensierten Schichten aus CH_2-Kettenmolekeln

Von G. R. Lampe

Mit 2 Abbildungen in 4 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 12. Dezember 1960)

Die Kristallisation von Kettenmolekeln beim Abkühlen aus der Schmelze und beim Ausfällen aus Lösungen ist bereits in vielen Arbeiten untersucht worden. Wir haben die Kristallisation von Schichten aus CH_2-Kettenmolekeln, die aus der Dampfphase kondensiert wurden, untersucht.

Im Hochvakuum wurden n-Paraffine oder die Abbauprodukte von thermisch abgebautem Polyäthylen verdampft. Die Verdampfungsprodukte wurden auf NaCl-Platten kondensiert, deren Temperatur zwischen —180 und +150° C gewählt werden konnte. Nach der Kondensation wurde sofort bei derselben Temperatur die UR-Absorption gemessen. Anschließend konnte getempert oder gekühlt und die UR-Absorption bei beliebigen anderen Temperaturen untersucht werden. Für die Auswertung des UR-Spektrums wurde hauptsächlich die Absorption bei 725 cm^{-1} (13,8 μ) verwendet. Diese ist theoretisch gut geklärt (1–4) und ist bei den untersuchten Schichten meßtechnisch am günstigsten.

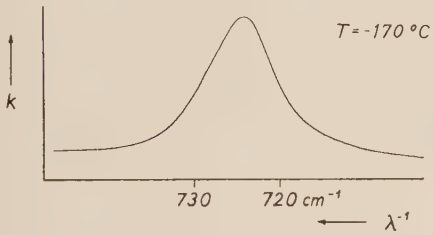


Abb. 1. UR-Absorption einer Schicht aus Abbauprodukten von Polyäthylen, die bei —170° C kondensiert und gemessen wurde

Die UR-Absorption einer Schicht aus Abbauprodukten von Polyäthylen, die bei —170° C kondensiert und gemessen wurde, zeigt nur *eine* sehr breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 724 cm^{-1} (Abb. 1). Eine einzelne Bande anstelle des gewöhnlich beobachteten Dubletts 720/730 cm^{-1} wird sonst beobachtet: bei Polyäthylen (und Paraffingemischen) oberhalb des Schmelzpunktes, bei n-Paraffinen oberhalb des Umwandlungspunktes (4), bei n-Paraffinen mit gerader C-Atomzahl auch unterhalb des Umwandlungspunktes (5), wenn diese genügend rein sind (6) und mit trikliner Elementarzelle kristallisieren (7). Eine trikline Elementarzelle ist für die bei —170° C kondensierten Abbauprodukte von Polyäthylen nicht zu erwarten, da es sich bei den Abbauprodukten um ein ganzes Spektrum von Kettenlängen handelt (8, 9). Wir nehmen daher an, daß die Beweglichkeit der Kettenmolekeln nach der Kondensation bei genügend tiefer Temperatur der Unterlage so klein ist, daß eine völlig ungeordnete Schicht entsteht. Bei der Temperatur von —170° C entsteht nach Ausweis des UR-Spektrums eine Schicht mindestens ohne nachweisbare kristalline Bereiche. Heizt man diese Schicht bis auf Zimmertemperatur, so erscheint allmählich das bekannte Dublett (10), d. h. es bilden sich kristalline Bereiche.

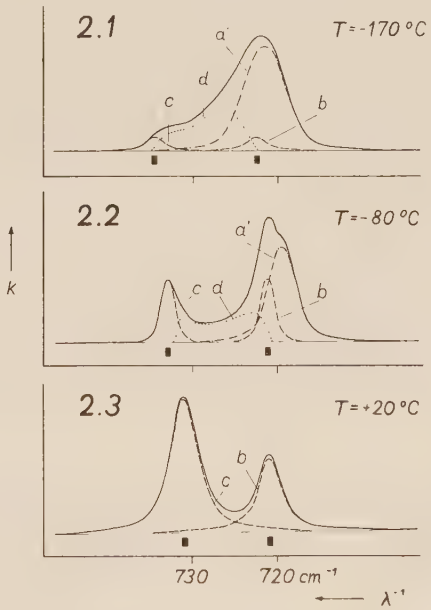


Abb. 2. UR-Absorption einer Schicht aus n-$C_{23}H_{48}$, die bei —170° C kondensiert wurde. Meßtemperatur bei 2.1: —170; bei 2.2: —80 und bei 2.3: +20° C. ▮ = Lage der kristallinen Absorptionsbanden nach Messungen an einer vollkristallinen Schicht. a' = obere Grenze der Absorptionsstärke der CH_2-Rockingschwingung der amorphen Bereiche; b bzw. c = gegen- bzw. gleichphasige CH_2-Rockingschwingung der (orthorhombischen) kristallinen Bereiche; d = nicht aufteilbarer Rest (untere Grenze)

Dieser Übergang soll am Beispiel eines n-Paraffines näher gezeigt werden. n-$C_{23}H_{48}$, wie die Abbauprodukte von Polyäthylen bei —170° C kondensiert und gemessen, zeigt im Gegensatz zu diesen bereits Andeutungen eines Dubletts (Abb. 2.1). Wir schließen also, daß schon kristalline Bereiche in der Schicht vorliegen. Die Kondensationstemperatur erlaubt offensichtlich bereits Ordnungsprozesse, so daß dieses reine n-Paraffin schon mit einem kleinen Anteil von kristallinen Bereichen kondensiert wird. Heizt man die Schicht auf Zimmertemperatur, so wird die Absorption bei ca. 730 cm^{-1} stärker, und es bilden sich zwei richtige Absorptionsbanden aus (Abb. 2.2 und 2.3). Die größere Absorptionsstärke der Bande bei 730 cm^{-1} bei +20° C (Abb. 2.3) ist auf eine von der Unterlage unabhängige Orientierung der kristallinen Bereiche zurückzuführen, wie eine Untersuchung entsprechend (11) mit polarisiertem Licht in Abhängigkeit vom Einfallswinkel zeigt. An den bei —170 und —80° C gemessenen Schichten (Abb. 2.1 und 2.2) konnte dagegen keine Orientierung festgestellt werden.

Das in Abb. 2.2 dargestellte Spektrum wurde für eine genauere Analyse mit einer spektralen Spaltweite von 1 cm^{-1} aufgenommen. Man sieht deutlich, daß sich die Absorption mindestens aus drei Komponenten zusammensetzt. Da es sich um eine teilkristalline Schicht handelt, muß sich die Absorption mindestens aus folgenden Komponenten zusammensetzen: a) CH_2-Rockingschwingung der amorphen Bereiche bei ca. 720 cm^{-1}, b) gegenphasige CH_2-Rockingschwingung der kristallinen Bereiche bei ebenfalls ca. 720 cm^{-1}, c) gleichphasige CH_2-Rockingschwingung der kristallinen Bereiche bei ca. 730 cm^{-1}. Die genaue Lage der Absorptionen b) und c) konnten wir durch Messungen an einer vollständig kristallinen Schicht aus n-$C_{23}H_{48}$ als Funktion der Temperatur bestimmen. Ihre Lage ist in Abb. 2 über den Abszissen durch schwarze Rechtecke angegeben. Da die bei — 80° C gemessene Schicht (Abb. 2.2) keine Orientierung hat, müssen die Absorptionen b) und c) gleichstark sein. Die den kristallinen Bereichen zuzuordnende Absorption kann daher höchstens so groß sein wie die eingezeichneten Banden b) und c). Ziehen wir diese von der Gesamtabsorption ab, so bleibt eine völlig unsymmetrische Kurve übrig (nicht eingezeichnet). Daran ändert sich auch nichts, wenn wir die Absorptionen b) und c) kleiner oder verschieden groß annehmen: es ist auf keine Art möglich, die Gesamtabsorption so zu zerlegen, daß nur drei symmetrische Teilbanden entstehen.

Die genaue Lage der amorphen Bande a) konnten wir nicht bestimmen, da wir nicht vollständig amorphe Schichten aus CH_2-Kettenmolekeln in diesem Temperaturbereich herstellen können. Für die Abschätzung einer unteren Grenze des nicht aufteilbaren Restes d) haben wir die amorphe Bande in Abb. 2. 1 und 2.2 so gelegt, daß sie möglichst groß wird, und mit a' bezeichnet. Wir erhielten so in Abb. 2. 1 einen Rest von $\geq$ 28% der Gesamtabsorption und für Abb. 2. 2 einen Rest von $\geq$ 21%. In Abb. 2.3 liegt die Schicht praktisch vollkommen kristallin vor; die Absorption ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in zwei Komponenten aufteilbar.

Den nicht aufteilbaren Rest der bei —170 und —80° C gemessenen Schichten aus n-$C_{23}H_{48}$ können wir weder UR-kristallinen noch UR-amorphen Bereichen in den Schichten zuordnen. Offensichtlich gibt es Bereiche in den Schichten, die sich in einem Zwischenzustand befinden und bei denen nur eine unvollständige Aufspaltung in das Dublett eintritt. Wir nehmen an, daß es ein ganzes Kontinuum von Zwischenzuständen gibt. Es ist möglich, daß auch bei der Schicht aus Abbauprodukten von Polyäthylen (Abb. 1) bereits Zwischenzustände vorliegen und daß vor einer merkbaren Aufspaltung Verschiebungen der Wellenlänge eintreten.

Eine Absorption, die weder UR-kristallinen noch UR-amorphen Bereichen zuzuordnen ist, fanden wir auch im (nicht abgebauten) Hochdruck- und Marlex-Polyäthylen. Auch hier sind die gemessenen Absorptionskurven nicht in nur drei (oder zwei) Komponenten zerlegbar.

Über Einzelheiten der hier mitgeteilten Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden. Herrn Professor *Hellwege* danke ich wiederum für Anregung und Diskussionen, der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V. für die Unterstützung der Arbeit und der Firma Shell, Amsterdam, für die Überlassung von n-Paraffinen.

Schrifttum

1) *Krimm, S.*, J. Chem. Phys. **22**, 567 (1954).
2) *Stein, R. S.*, J. Chem. Phys. **23**, 734 (1955).
3) *Krimm, S.* u. *C. Y. Liang*, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. **25**, 549 (1956).
4) *Stein, R. S.* u. *G. B. B. M. Sutherland*, J. Chem. Phys. **22**, 1993 (1954).
5) *Snyder, R. G.*, J. Chem. Phys. **27**, 969 (1957).
6) *Martin, J. M.* u. *R. W. B. Johnston, M. J. O'Neal*, Spectrochim. acta **12**, 12 (1958).
7) *Ohlberg, S. M.*, J. Phys. Chem. **63**, 248 (1959).
8) *Madorsky, S. L.* u. Mitarb., J. Res. NBS **42**, 499 (1949).
9) *Bradt, P.* u. *F. L. Mohler*, J. Res. NBS **55**, 323 (1955).
10) *Hellwege, K.-H., R. Kaiser* u. *G. R. Lampe*, Kolloid-Z. **156**, 29 (1958).
11) *Lampe, G. R.*, Kolloid-Z. **162**, 140 (1959).

From the Shinagawa Plant, Sankyo Co., Ltd., Shinagawa, Tokyo (Japan)

The Effect of Temperature on Sedimentation Volume of Glass Beads in Various Liquids

By Eiichi Nakajima

With 1 figure and 1 table

(Received December 17, 1960)

An investigation of the relationship between fluidity and sedimentation volume of glass beads in various liquids was carried out (1). The here reported study describes the effect of temperature of the liquid phase on the sedimentation volume of glass beads suspensions.

The effect of temperature on the sedimentation volumes was studied by *Dintenfass* (2) and others (3). In these studies, carbon black suspension and pigment suspension were used as samples and increase of sedimentation volume or agglomeration with increased temperature was reported. In the case of glass beads suspensions, sedimentation volume in any liquids never increases with increased temperature.

Sedimentation volume was measured by usual method using 20 ml. graduated glass tube container, 1 cm. in

diameter. Glass beads with spherical shape, 0.04 mm. in diameter are used as suspended particle. Water, polar organic liquids, which freely mix with water, and non-polar organic liquids, which poorly mix with water, are used as suspending liquids. All organic liquids are used under the condition of water-containing.

Table 1

Sedimentation volume of glass beads in various liquids at 25° C and 50° C

Liquids		Sedimentation volume (cc/g) at 25° C	at 50° C
Water		0.67	0.66
Methyl alcohol, 1%	water-containing	0.67	0.66
Ethyl alcohol,	,,	0.68	0.66
n-Propyl alcohol,	,,	0.67	0.66
iso-Propyl alcohol,	,,	0.67	0.66
Butyl alcohol,	,,	0.68	0.66
Ethyl acetate,	,,	0.67	0.66
Acetone,	,,	0.67	0.66
Chloroform,	water-saturated	1.33	0.70
Carbontetrachloride	,,	1.37	0.69
n-Heptane,	,,	0.85	0.67
cyclo-Hexane,	,,	0.74	0.67
Benzene,	,,	1.04	0.70
Toluene,	,,	1.11	0.67
Xylene,	,,	1.00	0.70

The sedimentation volumes of glass beads in various liquids at 25° C and 50° C are shown in table 1. Sedimentation volumes of glass beads in water and water-saturated polar organic liquids are not remarkably affected by temperature. Yet, in water-containing non-polar organic liquids, the values of sedimentation volume of glass beads are remarkably affected by temperature, namely sedimentation volumes increase as the temperature increases. The sedimentation volumes in water, a representative of polar liquids, and in water-saturated benzene, a representative of water-containing nonpolar liquids, at various temperature are shown in Fig. 1. Also in this figure, it is observed that the sedimentation volume in water is not affected by temperature but the sedimentation volume in water-saturated benzene is decreasing when the temperature is increasing.

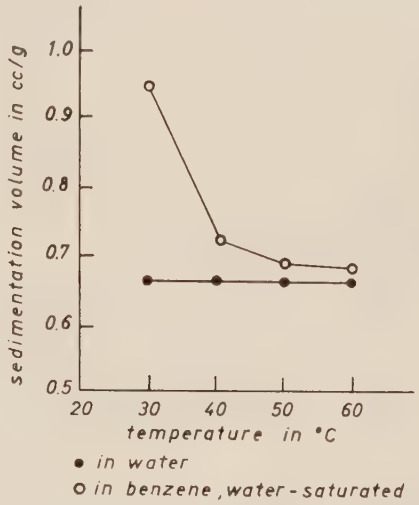


Fig. 1. Sedimentation volume of glass beads in water and water-saturated benzene at various temperatures

It was estimated, agglomeration of glass beads in water-containing nonpolar liquids was caused by surface tension of water layer adsorbed by glass beads (4). Decreased sedimentation volume at higher temperature may be explained by decreasing tendency of water adsorption with increasing temperature.

References

1) *Nakajima, E.*, Yakugakuzasshi (in press.)
2) *Dintenfass, L.*, Kolloid-Z. **162**, 47 (1959).
3) *Voet, A.*, J. Phys. Chem. **61**, 301 (1957).
4) *Bloomquist, C. R.* u. *R. S. Shutt*, Ind. Eng. Chem. **32**, 827 (1940).

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

A Remark on the "Theory of the Dielectric Dispersion due to the Interfacial Polarization"

By Tetsuya Hanai

(Received December 19, 1960)

In a previous paper (1), the author developed a new theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization, and obtained a basic equation of the complex dielectric constant of the spherical dispersion system as follows: (eq. [39] in the previous paper)

$$\int_{\varepsilon_m^*(C)\varepsilon^*} f(\varepsilon^*)\, d\varepsilon^* = \log(1 - \Phi)\,, \qquad [1]$$

where

$$f(\varepsilon^*) = -\frac{1}{3\,\varepsilon^*} + \frac{1}{\varepsilon^* - \varepsilon_p^*}\,. \qquad [2]$$

Symbols are the same as those used in the previous paper.

Since it has been found that the previous procedure on the evaluation of the complex integral is not always justified in view of the presence of the pole ε_p^*, the author proposes a revised way of evaluating the complex integral of $f(\varepsilon^*)$ as shown below.

In view of physical meanings, it may be valid to assume that

$$\varkappa_p > \varkappa > 0 \text{ when } \varkappa_p > \varkappa_m \text{ (for the W/O type)}$$

or

$$\varkappa > \varkappa_p > 0 \text{ when } \varkappa_m > \varkappa_p \text{ (for the O/W type).}$$

On these assumptions, it is shown by the use of *Cauchy's* theorem that the integral of $f(\varepsilon^*)$ along the contour C is equal to that along a straight contour from ε_m^* to ε^*. Points z^* on the straight contour from ε_m^* to ε^* are given by

$$z^* = \varepsilon_m^* + x\,(\varepsilon^* - \varepsilon_m^*)\,, \quad x\,[0, 1]\,. \qquad [3]$$

Hence we have

$$dz^* = (\varepsilon^* - \varepsilon_m^*)\, dx\,. \qquad [4]$$

Thus the complex integral shown in eq. [1] is easily evaluated as follows:

$$\int_{\varepsilon_m^*(C)\,\varepsilon^*} f(\varepsilon^*)\, d\varepsilon^* = \int_{\varepsilon_m^*}^{\varepsilon^*} f(z^*)\, dz^*$$

$$= \int_0^1 \left[-\frac{1}{3\left(\frac{\varepsilon_m^*}{\varepsilon^* - \varepsilon_m^*} + x\right)} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*}{\varepsilon^* - \varepsilon_m^*} + x} \right] dx$$

$$= \frac{1}{3} \log\left(\frac{\varepsilon_m^*}{\varepsilon^*}\right) + \log\left(\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_p^*}{\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*}\right). \qquad [5]$$

Accordingly we obtain the following equation, which is the same as eq. [55] in the previous paper:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_p^*}{\varepsilon_m^* - \varepsilon_p^*} \left(\frac{\varepsilon_m^*}{\varepsilon^*}\right)^{1/3} = 1 - \Phi\,. \qquad [6]$$

The author wishes to acknowledge his indebtedness to Prof. *T. Matsubara* of Kyoto University for his advices and discussions. Thanks are also due to Prof. *R. Gotoh* for his continual guidance and encouragement in the course of this work. This research was supported by the Scientific Research Encouragement Grant from the Ministry of Education to which the author's thanks are due.

Reference

1) *Hanai, T.*, Kolloid-Z. **171**, 23 (1960).

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Bemerkungen zur Arbeit „Neue Ergebnisse über die innerkristalline Quellung“ (1)

Von A. Weiss

(Eingegangen am 16. Januar 1961)

Es ist seit langem bekannt, daß bei der Quellung unter flüssigem Wasser größere Schichtabstände beobachtet werden können als bei der Quellung in gesättigtem Wasserdampf. Die bisher gefundenen Unterschiede hängen aber stets mit experimentellen Unzulänglichkeiten zusammen, von denen hier nur zwei genannt seien.

1. Beim Abschmelzen der Glaskapillaren wird das Glas an der Abschmelzstelle kurzzeitig auf mehr als 300° C erhitzt. 10 mm von der Schmelzstelle entfernt kann man mit einem dünnen Thermoelement trotz der Wärmeableitung durch dasselbe in der Kapillare noch eine Temperaturerhöhung von ca. 40° C, 16 mm von der Schmelzstelle entfernt von ca. 20–30° C messen.

Die von *Scholz* verwendeten Röntgenkammern gestatteten nicht die Verwendung von Kapillaren, in denen der vom Röntgenstrahl getroffene Bereich des Präparates weiter als 16 mm von der Abschmelzstelle entfernt war. In einem solchen Falle müssen bei der „Gas-Quellung“ andere Abstände beobachtet werden als bei der „Flüssig-Quellung“, bei der flüssiges Wasser in die Kapillare mit eingeschmolzen wird.

2. Die zur innerkristallinen Quellung befähigten Verbindungen sind meistens durch lösliche Elektrolyte verunreinigt. Da die Elektrolytkonzentration die Quellung stark beeinflußt (2), muß die „Flüssig-Quellung“ in einem solchen Falle ebenfalls zu größeren Schichtabständen führen als die „Gas-Quellung“.

Von den von *Scholz* untersuchten Proben enthielten an löslichen Bestandteilen (5 g quellungsfähige Substanz in 1 l H_2O 24 h geschüttelt):

Mg-Saponit	0,27 g/100 g
Mg-Montmorillonit I	0,23 g/100 g
Mg-Montmorillonit II	0,94 g/100 g
Na-Montmorillonit	0,71 g/100 g
Montmorillonit Nr. 25	2,6 g/100 g.

Werden diese beiden Fehlerquellen vermieden, so sind die beobachteten Schichtabstände bei der „Gas-Quellung“ und bei der „Flüssig-Quellung“ gleich, z. B. mit Na-Batavit in 60 bis 80 mm langen Kapillaren, die nur mit Vakuumfett verschlossen sind, 14,90 kX unter Wasser und über Wasser.

Zu den theoretischen Vorstellungen von *Scholz* sei auf die Bemerkungen von *H. Witte* (3) hingewiesen.

Schrifttum

1) *Scholz, A.*, Kolloid-Z. **173**, 61 (1960).
2) *Hofmann, U.* u. *A. Hausdorf*, Kolloid-Z. **110**, 1 (1945); *U. Hofmann, R. Fahn* u. *A. Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957); *A. Weiss*, Chem. Ber. **91**, 487 (1958).
3) *Witte, H.*, Naturwiss. (im Druck).

Tagungsberichte

Bericht über die XV. Japanische Kolloid-Tagung (Hauptthema: Kolloide in der Industrie) vom 15.—17. Oktober 1960 in Yokohama

Von Naoyasu Sata (Osaka/Japan)

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Die XV. Kolloid-Tagung fand in Yokohama mit Unterstützung der Japanischen chemischen Gesellschaft vom 15.–17. Oktober statt. Über 200 Kolloidforscher und interessierte Wissenschaftler waren versammelt, von denen die Hälfte aus der Industrie kam.

Folgende Einzel- und Spezialvorträge wurden gehalten und lebhaft diskutiert.

Einzelvorträge

1. *K. Meguro* und *T. Kondo* (Musasi Universität, Tôkyô): Über die dispergierende Wirkung von grenzflächenaktiven Substanzen.
2. *M. Nomi* und *K. Sinoda* (Yokohama Universität): Die Zersetzung von Emulsionen durch Ionenaustauscherharze.

3. *Y. Harisaki* und *N. Sata* (Osaka Universität): Über die Emulgierung durch Hochdruck-Spritzmethode.

4. *H. Kitahara* und Frl. *T. Kobayasi* (Tôhô Universität, Tôkyô): Über die Beständigkeit der Suspensionen in nichtwässerigen Dispersionsmitteln.

5. *T. Kondo* und *K. Meguro* (Musasi Universität, Tôkyô): Die Koagulation hydrophober Sole durch organische Lösungsmittel.

6. *M. Senoo* und *T. Yamabe* (Technisches Institut der Tôkyô Universität): Über die Koagulation von Suspensionen durch Ionenaustauscher.

7. *T. Morimoto* und *M. Sakamoto* (Okayama Universität): Über das elektrokinetische Potential schwerlöslicher Salze.

8. *S. Ueda, M. Watanabe* und *H. Tuzi* (Chemisches Institut der Kyôto Universität): Über den Einfluß des Dioxan auf den Adsorptionszustand der grenzflächenaktiven Substanzen an der Hg-Oberfläche.

9. *T. Hanai* und *R. Gotoh* (Chemisches Institut der Kyôto Universität): Über die dielektrischen Eigenschaften disperser Systeme.

10. *K. Itô, K. Sinoda* und *K. Kinosita* (Yokohama Universität): Über die Konzentrierung oder das Austreiben weniger konzentrierter Substanzen durch Schäumen.

11. *H. Kisimoto* und *N. Sata* (Osaka Universität) und *Y. Sato* (Momotani Juntenkan): Die Trennung der Natriumfettsäuren-Homologen durch Schäumen.

12. *Y. Isii* und Frl. *T. Ogawa* (Nagoya Universität): Über die Beziehung zwischen der Struktur nichtionogener grenzflächenaktiver Substanzen und der Oberflächenspannung.

13. *N. Hukuda* und *I. Sano* (Nagoya Universität): Über den Dispersionszustand von Ruß und seine schwarze Tönung.

14. *T. Tatibana* und *N. Okuda* (Otyanomizu Frauenuniversität, Tôkyô): Das Elektronenspektrum adsorbierter Schichten an fester Oberfläche (gefärbte Fasern).

15. Wie 14 (Weiße Pulver).

16. *H. Ukihasi* (Asahi Glaswerke, Kawasaki bei Tôkyô): Die Darstellung von kugelförmigen hydrophoben Aluminiumoxidkieselsäuregelen.

17. *R. Huruiti* und *H. Ukihasi* (Asahi Glaswerke): Die Bruchbehinderung von Kieselgel beim Trocknen durch Behandlung mit grenzflächenaktiven Substanzen.

18. *T. Suzawa, Y. Isemura* und *H. Hiyama* (Osaka, Städtische Universität und Osaka Universität): Das ζ-Potential von Urilonfasern in Farbstofflösungen.

19. *E. Suito, M. Arakawa* und *M. Katumi* (Chemisches Institut der Kyôto Universität): Über den Mechanismus der Oberflächenbehandlung von hochverfeinertem Kautschukkitt.

20. *S. Hirota* und *M. Takada* (Daiiti Pharmazeutische Fabrik, Tôkyô): Die Rheologie der Pasten.

21. *H. Huziwara, T. Yasiki* und *T. Kanzawa* (Takeda Pharmazeutische Fabrik, Osaka): Untersuchung von Bariumsulfat (Röntgenkontrastmittel).

22. *M. Nakagaki* (Kyôto Universität): Über eine Revision der adsorbierten Menge in die *Gibbs*-Adsorptionsisotherme.

23. *T. Sasaki*, Frl. *S. Okazaki* und *M. Nakamura* (Tôkyô, Städtische Universität): Über die Oberflächenadsorption aus Lösung mit mehreren Komponenten.

24. *K. Sinoda* (Yokohama Universität): Über die adsorbierte Menge nach der *Gibbs*-Adsorptionsisotherme.

25. *M. Yabe* und *T. Tatibana* (Otyanomizu Frauenuniversität, Tôkyô): Über einige kapillarchemische Probleme im Waschprozeß.

26. *T. Nakagawa, K. Kuriyama* und *H. Inoue* (Sionogi, Pharmazeutische Fabrik, Osaka): Über die Mischmicellen ionogener und nicht-ionogener grenzflächenaktiver Substanzen.

27. *T. Isemura, K. Ikeda* und *H. Tokiwa* (Osaka Universität und Kaô-Seifenfabrik): Eine neue grenzflächenaktive Substanz mit Poly-DL-Alanin als hydrophiler Komponente.

28. *M. Nakamura* und *T. Sasaki* (Tôkyô, Städtische Universität): Über die dynamische Oberflächenspannung löslicher monomolekularer Schichten.

29. *K. Yamamoto*, Frl. *S. Okazaki* und *T. Sasaki* (Tôkyô, Städtische Universität): Die Dialyse der Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen.

30. *S. Saito* (Momotani Juntenkan, Osaka): Löslichkeit der grenzflächenaktiven Substanzen in Polymerenlösungen.

31. *M. Muta, Y. Uehara* und *N. Saito* (Hitachi-Zentrallabor, Tôkyô): Ein Versuch der Konstruktion der Teilchengröße aus "Lightscanning".

32. *M. Miura, T. Otani, M. Kodama* und *K. Sinagawa* (Hiroshima Universität): Über den Einfluß verschiedener Phosphorsalze auf die Kristallisation von Strontiumsulfat.

33. *A. Turuizumi, K. Nisimura* und *I. Sano* (Nagoya Universität): Über die katalytische Zersetzung der Alkohole durch Aktivkohle.

34. *S. Kuroiwa* (Sinsyû Universität, Nagano): Die Wirkung von grenzflächenaktiven Substanzen auf die hydrophile Natur fester Substanzen.

35. *Y. Isemura* und *O. Maeda* (Eiweiß-Forschungsinstitut der Osaka Universität): Über die Wechselwirkung zwischen Amylose und nichtionogenen grenzflächenaktiven Substanzen.

36. *R. Goto, N. Toyama* und *T. Sugano* (Chemisches Institut der Kyôto Universität): Über die Wechselwirkung zwischen Farbstoffen und grenzflächenaktiven Substanzen.

Spezielle Vorträge

Die speziellen Eigenschaften von Kolloidgraphit und ihre technische Bedeutung: *M. Muta* (Hitachi Werke).

Die chemische Industrie und die Kolloidchemie: *M. Yawataya* (Asahi-Glaswerke).

Noch unerschlossene Gebiete in der Kolloidchemie: *J. Samesina* (Tôkyô Universität).

Patentberichte

DBP/DAS über Flüssigkeits-Filter und Zentrifugen aus den letzten 10 Jahren unter besonderer Berücksichtigung der Feinsttrennung

Von Bruno Waeser (Elmshorn b. Hamburg)

(Eingegangen am 18. November 1960)

1. Allgemeines

Zuletzt ist über Patente der Flüssigkeitsfiltration in Kolloid-Z. **121**, 165–168 (1951) bzw. über Zentrifugen in Kolloid-Z. **123**, 140–145 (1951) berichtet worden. In den seitdem verflossenen Jahren sind so viele weitere Patentvorschläge gemacht worden, daß es ratsam erschien, an Hand einer repräsentativen Auswahl – 140 über Filter und 60 über Zentrifugen – einen kurzen Bericht hinsichtlich dieser kolloidchemisch so sehr interessanten Gebiete zu geben. Es sei im Voraus bemerkt, daß sich die Patenttätigkeit bei den Filterpressen und Drehfiltern in erster Linie auf konstruktive Maßnahmen erstreckt, um Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit zu erhöhen, daß die fortgesetzte Ausgestaltung der Spaltfilter vornehmlich die weitgehende Reinigung von Ölen und Treibstoffen im Auge hat, daß auch Beutel- bzw. sonstige Feinstfilter nach wie vor Beachtung finden, daß bei den Zentrifugen die technische Ausgestaltung am wichtigsten bleibt und daß die Gaszentrifuge (vgl. den vorigen Bericht in Bd. **123**, Heft 2/3, S. 140–141, 1951) an Bedeutung zunimmt. Die Arbeiten theoretischen Inhalts beschränken sich, soweit es sich nicht allein um Zusammenstellung von Veröffentlichungen oder um Ausstellungsberichte handelt, im wesentlichen auf Mitteilungen über Einzelbefunde oder Einzelbeobachtungen für bestimmte Fälle bzw. Versuchsbedingungen, ohne von allgemein grundsätzlicher Bedeutung zu sein.

2. Filter

(besonders aus 12 d–5/01, 12 d–12/02, 12 d–15/02, 12 d–18, 12 d–23, 12 d–29/01, 12 d–30).

Ein im DBP 816850/1950 beschriebenes Kesselfilter ist speziell zum Klären von Bierwürze bzw. kolloidchemisch ähnlichen Lösungen gedacht und durch ein Sammelrohr im unteren Behälterteil gekennzeichnet. Die für Filterpressen bestimmte Filterplatte nach DBP 827351/1950 besteht aus einer Kombination von 2 gelochten, profilierten Blechen. Gemäß DBP 832286/1950 wird ein Schneckenfilter im zylindrischen oder konischen Raum eines Vakuumfilters angeordnet. Die Zellen in einer Filterpresse werden, wie in DBP 832597/1949 beansprucht ist, durch Distanzringe auf der Vertikalwelle gebildet. Das DBP 835740/1950 bezieht sich auf eine Kammerfilterpresse, deren Trennleistung unter Vergrößerung der Querschnitte der trennenden Riffelplatten erhöht wird. Bei der nach DBP 864861/1950 gebauten heiz- oder kühlbaren Rahmenfilterpresse sind Dichtungsmuffen an den Bohrungen vorgesehen. Im DBP 868739/1951 wird ein Zwischensieb für Filterpressen beschrieben. Nach DBP 881639/1939 wird bei Filterpressen speziell für Feinsttrennungen empfohlen, Plattenanordnungen zu verwenden, bei denen Rippengitter und Gitterspalten in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Filterpreßplatten nach DBP 883142/1950 können auch aus Filterstäben gebildet sein, während von DBP 911846/1952 solche Rahmen und Platten beansprucht werden, die im wesentlichen aus verschweißten oder verlöteten Rohren bestehen. Interessant ist eine im DPB 919587/1951 beschriebene vollautomatische Umlauf- und Pendelfilterpresse, in der das Standrohr gleichzeitig als Führungsrohr dient und das Filtergut unter Druck zugeleitet wird. Eine nach DBP 940527/1941 (Zusatz zu DBP 736282) gestaltete Filterpressenplatte trägt kanalförmige Hohlraumaussparungen. Im DBP 946796/1952 wird zum Kühlen oder Filtrieren von Flüssigkeiten ein Lamellenpaket mit achsparallelen Kanten in einem Zylindergehäuse benutzt. Vom DBP 960451/1953 wird eine sowohl für Kammer-, als auch für Rahmenfilterpressen geeignete Filterplatte beansprucht. die durch metallische Einlagen verstärkt ist. Die Filterkammer des DBP 69173/1949 besteht aus Stahlblech.

Dem Filtrieren von Maischen dient eine Vorrichtung mit um eine senkrechte Achse schwenkbaren Rahmen (DAS 1028537/1956). In der DAS 1039493/1957 wird eine besondere Gestaltungsform der Durchzugsöffnungen für die Trübe in Kammer- und Rahmenpressen beschrieben. Wenn es sich um chemisch angreifende Filtrate handelt, kann der DAS 1040511/1955 zufolge ein Plattenrahmen Anwendung finden, der Abstützorgane für Siebe oder Filtertücher trägt. Die nach DAS 1055505/1958 gebauten Filterpressenelemente zeichnen sich durch zwecks Reinigung lösbare Einzelteile aus. Die DAS 1060356/1958 ist ähnlich. DAS 1058472/1956 bezieht sich auf eine Filterpressenplatte mit einer zentralen Mittelöffnung, die sich über die ganze Höhe des Mittelteils erstreckt. In der DAS 1070597/1953 wird ein Filterrahmen für Kesselfilter beschrieben, der aus einem Blechrahmen mit U-förmigen Sammelleitungen und stark abgerundeten Ecken besteht. Die nach DAS 1090180/1954 gebaute Filterpresse mit hydraulischer Nachpressung zeichnet sich dadurch aus, daß zwischen 2 Filterplatten Dichtungen aus elastisch zusammendrückbaren, starkwandigen Rahmen liegen.

Die Zahl derjenigen Schutzrechte, die Spaltfilter betreffen, ist so groß, daß hier nur eine kennzeichnende Auswahl gegeben wird, um die Entwicklungstendenzen zu kennzeichnen, die als Ideal eine schnelle und doch absolute „Blankfiltration" anstreben. Diesem Ziel dienen nach DBP 811949/1949 plattenförmige Lamellen und nach DBP 817906/1949 Lamellenstapel (besonders für Öle), während das DBP 825537/1949 durch geeignete Spalt- und Scheibenanordnung besonders für hohen, gleichbleibenden Durchsatz sorgt. Im DBP 846245/1948, zu dem auch 1037422/1956 und 1047170/1955 zu vergleichen sind, wird ein Feinspaltscheibenfilter mit Scheiben aus genarbten Metallfolien (besonders Aluminium von 0,08 mm Stärke) beschrieben. Sehr interessant ist der Inhalt des DBP 871595/1942, weil bei diesem Filter die Spalten durch zwei sich im gleichen Sinne drehende, parallel liegende Walzen gebildet werden. Die gemäß DBP 884493/1952 zur Feinfiltration von Ölen oder dgl. dienenden Filterkörper bestehen aus Lamellen handelsüblicher Faserstoffe. Stapel aus Metallscheiben, deren Oberflächen aufgerauht sind, werden vom DBP 884789/1941 beansprucht. Im Spalt-

filter, das im DBP 907166/1951 für Feinstfiltration beschrieben wird, bilden gekantete Elemente den wirksamen Spalt (vgl. auch 1024926/1952). Das DBP 940762/1949 betrifft ein Filterrohr mit eingesetzten keilförmigen Stapeln. DBP 942625/1954 mit den Zusätzen 964230 und 1028092/beide 1955 bezieht sich auf ein Spaltfilter aus festem Material, wobei die Filterwandung zum Schutz mit einem hautartigen Mantel überzogen ist. Ein rückspülbares Filter nach DBP 947463/1944 besteht aus aufeinander geschichteten dünnen Scheiben aus Textil- oder Fasermasse, ein anderes nach DBP 958555/1951 aus Spiralfedern. In der DAS 1003184/1956 wird ein insbesondere als Trägerkonstruktion für Filterhilfsmittel geeignetes Spaltfilter beschrieben. Die DAS 1008713/1956 stellt in Sonderheit für Schmierölreinigung einen Spaltfiltereinsatz unter Schutz, der in sich aus federelastischen Blechhülsen zusammengefügt ist. Das wirksame Feinst-Filterelement ist gemäß DAS 1018026/1953 ein schraubenlinienartig gewundener Draht bzw. gemäß DAS 1021333/1954 ein Satz aus Scheiben unterschiedlicher Durchmesser. Die Einzelelemente eines nach DAS 1025834/1952 aufgebauten Spaltfilters stehen unter Federdruck. In der DAS 1046574/1957 werden Rillen-Ringscheiben als besonders wirksame Filterelemente beansprucht. Zum Freihalten der Filterspalten zwischen den Plattenstapeln von Spaltfiltern bedient sich die DAS 1075557/1955 magnetostriktiver Elemente. Der Erfinder der DAS 1081421/1956 schlägt vor, eine entfernbare Folie auf das Filterkörpermaterial aufzubringen. Als Beispiel werden u. a. spaltbildende Folien aus Aluminium und Filterkörper aus in Alkali unlöslichen Stoffen genannt.

Von den etwa 100 DBP/DAS, die auf dem Gebiet der Drehfilter allein in 12 d–15/02 vereinigt sind und die vornehmlich Aufgabe-, Steuer- oder Waschvorrichtungen, die Kuchenabnahme, Trogrührwerke usw. betreffen, kann nur eine hier interessierende Auswahl berücksichtigt werden. Das DBP 817447/1950 stellt eine Vorrichtung unter Schutz, die den Geradauslauf von Wasch- und Preßbändern bei Drehfiltern selbsttätig regelt. Ein Kleinzellen-Drehfilter ist in DBP 846391/1948 beschrieben. Die DBP 846687 und 848489, beide 1950, beziehen sich auf eine Filtereinrichtung, bei der die Reinigungswirkung der Filterelemente durch Erzeugung von Unterdruck im Rückflußorgan und durch die Art der Anordnung der Filterelemente verstärkt wird. Das nach DBP 855546/1942 gebaute Druckdrehfilter ist durch einen konzentrischen oder exzentrischen Mantel um den Filterkörper gekennzeichnet. Im DBP 878191/1950 wird vorgeschlagen, das Trommelfilter mit inneren Durchgängen auszurüsten. An das DBP 878795/1950, das sich auf ein kontinuierliches Drehfilter für Betrieb mittels Unter- bzw. Überdruck bei Anordnung von Trennleisten und Gehäusewand-Unterteilungen erstreckt, haben sich als Zusätze die DBP 922226, 927264, 950724, sämtlich von 1953, 1014524/1956 sowie 1091086/1954 angeschlossen, die weitere Ausgestaltungen, Vorfilterkammern zwecks Bildung einer Filterhilfsschicht, Kuchenbildungskammern oder dgl. beschreiben. Begrenzungs- und Unterteilungsleisten für Drehfilter hat das DBP 879538/1943 und eine Vorrichtung zur Entwässerung der Massesuspensionen mit Hilfe von Seilen, die um die Filtertrommel laufen, das DBP 883593/1941 zum Gegenstand. Mit 2facher Kuchenabnahme wird nach DBP 892740/1941 gearbeitet. Bei dem Saugtrommelfilter nach DBP 893940, 893941 und 879539, sämtlich von 1951, ist z. B. eine Austragskammer vorgesehen, die gegen den Bottich bzw. gegen die in ihm enthaltene Suspension besonders abgedichtet ist. Zu den DBP 892741/1942 und 905971/1943 über Abnahmevorrichtungen (Walzen) für Drehfilter mit vergrößerten Filterflächen sind u. a. noch die DBP 911369/1939 bzw. 920009/1939 zu vergleichen.

Im DBP 920064/1950 wird ein Drucksaugfilter mit im Innern eines Filterzylinders angebrachten, nach rückwärts gekrümmten, sich nach dem Auslaufende zu stetig erweiternden Seitenkanälen beschrieben (922704/1940 und 922705/1942 Abnahmevorrichtung mit Ringrippen). Das DBP 926306/1953 bezieht sich auf die Ausgestaltung von Filtertrögen mit Profilringkonstruktionen an den Stirnseiten. Ein Trommeldrehfilter nach DBP 931349/1951 zeichnet sich durch eine Blaszone im Bereich der Abnahmeorgane für den Filterkuchen aus. Das DBP 931825/1950 betrifft ein Drehzellenaußenfilter mit besonderen Filterbelagsträgern und -befestigungen, das DBP 938011/1952 Vibrationsvorrichtungen für Saugfilter mit Querreibern für den Kuchen und das DBP 950725/1953 ein Trommelfilter mit vornehmlich geschweißten Zellen und Lochböden. Das DBP 967954/1954, zu dem auch DBP 970672/1954 und DAS 1027184/1955 zu vergleichen sind, betrifft ein zellenloses Trommelsaugfilter mit innerer Druckkammer. Gemäß DBP 968063/1953 sind zur trennscharfen Abführung der Waschflüssigkeit aus Trommelfiltern Leitungen an den Zellenböden vorgesehen. In der DAS 1000787/1955 wird eine Vorrichtung beansprucht, die den Druckluftverbrauch verringert und der besseren Ablösung des Filterkuchens unter niedrigerem Druck dient. Ein nach DBP 1004593/1955 gebautes Drehfilter trägt eine Brüdenhaube. Die DAS 1009162/1956 stellt ein Walzenfilter für die Filtration dichter Schlämme unter Schutz, das mit einem Walzenpaar, mit Ableitungen bzw. Förderschnecken ausgerüstet ist. Die Trocknung des Filterguts wird, wie in der DAS 1015412/1954 angegeben wird, zweckmäßig mittels Infrarotbestrahlung bewirkt. Eine selbstsaugende Filtertrommel hat nach der DAS 1026728/1954 schräge Zellenböden, und nach DAS 1029344/1956 dient eine rotierende Filtertrommel zur Flüssigkeitsreinigung. Die in der DAS 1031281/1953 angegebene Filteranlage insbesondere für die mechanische Reinigung von Abwässern ist dadurch gekennzeichnet, daß die Filterelemente mit in bestimmter Weise angeordneten Wasserführungen, Rückspülrinnen usw. versehen sind. In der DAS 1044771/1957 bildet die Spritzdüsenkonstruktion für eine Trommel(Band)-Siebmaschine, in DAS 1061746/1956 eine Siebtrommel mit Falten und in der DAS 1063120/1954 die Abdichtung der Druckkammer an zellenlosen Trommel-Saugfiltern den wesentlichen Inhalt. Die Art der Siebbefestigung an Siebfeldern aus einem vorzugsweise korbartigen oder flachgewölbten Siebgerüst in Wasser/Abwasser-Anlagen wird von der DAS 1066181/1954 beschrieben. Die Filterkammer des Drehfilters DAS 1067778/1957 ist durch einen Boden- oder Auflageteil begrenzt. Bei dem Zellendrehfilter DAS 1068220/1957 fallen die Zellenböden nach dem Filterablauf hin ab. Das Trommelfilter gemäß der DAS 1067670/1957 trägt am Außenumfang Schaufeln. Die DAS 1075094/1959 bringt Einzelheiten über einen Blaskopf an zellenlosen Trommelsaugfiltern. Die in der DAS 1077189/1958 näher beschriebene Filtertrommel in Leichtbauweise enthält achsparallele Zellen, an deren Böden sich Abläufe befinden. Die Trommelsiebmaschine DAS 1080523/1958 zur Wasserreinigung arbeitet mit Innenbeaufschlagung und einem besonderen Rohwassereintrittsraum. Das zellenlose Trommelsaugfilter der DAS 1082881/1958 zeichnet sich durch eine im Trommelinnern an der Abnahmestelle des Filterkuchens befindliche Druckkammer mit Glättleiste für das Filtergut aus.

Aus Klasse/Gruppe 12 d–18 sei eine Ringkegelflächenkonstruktion als Haltevorrichtung für Filtersäcke (DBP 816852/1948) und eine andere für schlauch-

förmige Filter gemäß DBP 846393/1951 angezogen. Die Spreizmittel, die bei Beutelfiltern nach DBP 868291/1951 dazu dienen, die Wandungen auseinander zu halten, bestehen aus elastischen Schraubenfedern oder dgl. in Ketten (DBP 964323/1954: Abflußrohrausführung). Das Beutelfilterelement DBP 895145/1950 ist in Sonderheit aus Kunststoff mit gerillter Ablauffläche gefertigt. Das DBP 912689/1938 bezieht sich auf eine Vorrichtung zum Auswaschen/Auslaugen des Filterkuchens sowie zum gleichmäßigen Entleeren bzw. Leerfiltern von Filtervorrichtungen mit Sammelablaufleitungen usw. Im DBP 924802/1952 ist ein Filtergerät mit spiralförmig zwischen Spiralwindungen eingedrückten Filterbeuteln beschrieben, während die Filterbeutel oder -schläuche des DBP 942863/1952 harmonikaähnlich angeordnet sind. Die Filterkörper nach der DAS 1023008/1953 sind schlauchförmig und balgartig gefaltet. Die Tragkörper DAS 1051811/1955 für Sack- oder Schlauchfilter bestehen aus nicht starrem Filtermaterial. Ein Beutelfilter mit verformbaren Filterbeuteln wird in der DAS 1064478/1958 beansprucht. Das eine Ende des Filterbeutels ist dabei am Umlauf einer Drehtrommel befestigt.

Das DBP 850740/1943 betrifft allgemein die Anbringung von Einfassungen an Siebgeweben, das DBP 858990/1951 Druckfilter mit elektrisch beheizten Filterflächen und das DBP 861548/1943 röhrenförmige Druckfilter, wie sie zum Entparaffinieren von Kohlenwasserstoffölen besonders geeignet sind. Im DBP 861549/1940 (vgl. auch DBP 883595/1951) wird ein rückspülbares Filter für flüssige Brennstoffe, Öle oder dgl. und in DBP 883596/1951 ein Schmierölfilter mit Haupt- und Nebenfiltereinsatz beschrieben. Der Filterkörper des DBP 922287/1951 hat die Gestalt einer Säule aus papierartigem Material mit hohlen Fasern und teilweise Wasserdichtimprägnierung. Das DBP 943643/1951 beansprucht ein Ölfilter, das aus einem in einem Gehäuse befindlichen Filterpack besteht, das DBP 952796/1953 ein zur Beschleunigung der Filtration durch Hochfrequenzstrom erhitztes Filter und das DBP 970541/1954 die Gestaltung eines Blechgehäuses für Ölfilter. In einem Ölfilter mit auswechselbarem Einsatz gemäß DAS 1012288/1952 besteht das eigentliche Filterelement aus Stapeln von Filterscheiben. Die DAS 1020604/1954 bezieht sich auf ein Überdruckventil an einem Flüssigkeitsfilter mit herausnehmbarem Filtereinsatz. Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe lassen sich, wie in der DAS 1023009/1955 angegeben wird, gut durch ein Gerät mit Filterbecher und Schmutzsammler filtrieren. Einzelheiten der Kanal-, Kammer- und Belüftungseinrichtungen in für hydraulische Anlagen bestimmten Filtern finden sich in der DAS 1036817/1953. In der DAS 1041008/1955 wird die Teilstromanordnung in Schmierölfiltern beschrieben. Der Schutzanspruch in der DAS 1047171/1956 erstreckt sich auf einen becherförmigen Filtereinsatz aus porösem, filtratdurchlässigem Papier und DAS 1084242/1957 auf das Filtrieren des in einem geschlossenen Stromkreis umlaufenden Mittels einschl. der kennzeichnenden Anordnung der ringförmigen Filtrier- und Klärteile.

Ausgesprochene Kolloidfilter aus den letzten 10 Jahren sind in 12 d–29/10 nicht enthalten, dagegen wurden einige Ultra- bzw. Membranfilter neu beschrieben. Gemäß DBP 843088/1944 wird ein Ultrafilter in der Weise hergestellt, daß in halbdurchlässige Häute und Diaphragmen lösliche Salze in der Weise eingetragen werden, daß diese von vornherein der als Ausgangsmaterial dienenden Kunststofflösung zugesetzt werden, worauf nach dem Trocknen die Salzteilchen wieder extrahiert werden können. Das DBP 921324/1941 geht zwecks Herstellung sehr feiner Löcher in dünnen Filmen in der Weise vor, daß zunächst auf z. B. Cellulosefolien solche Teilchen aufgebracht werden, die bei Temperaturerhöhung mit der Foliensubstanz reagieren und dabei Löcher bilden. Nach der DAS 1101853/1956 lassen sich geeignete Filtermembranen mit runden, geraden, gleichförmigen Kapillarröhrchen-Öffnungen dadurch erzielen, daß in Lösungen von Polyelektrolyten Gegenionen in bestimmter Richtung eindiffundieren. Von der DAS 1017596/1956 wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Membranfiltern beansprucht, bei dem zuerst eine Vorgelierung der auf eine Unterlage aufgebrachten Schicht, dann die Verdunstung des Lösungsmittels und abschließend eine Diffusionsbehandlung erfolgt. In der DAS 1020000/1953 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Trennung einer Lösung unterschiedlich-molekularer Zusammensetzung in 2 Fraktionen durch Ultrafiltration unter erhöhtem Druck beschrieben. Es ist eine semipermeable Membran und ein kontinuierlicher Flüssigkeitsstrom in turbulenter Bewegung vorgesehen.

Interessant ist das DBP 858540/1951, das insbesondere die Emulsionstrennung in nicht- oder schwachleitenden Flüssigkeitsmedien mit Hilfe eines Elektrofilters betrifft. Um eine Aufladeelektrode ist eine Sammelelektrode konzentrisch angeordnet. Bei dem vom DBP 858691/1951 beanspruchten Elektrofilter für Emulsionstrennung liegt die Auflade- und Abscheideelektrode konzentrisch übereinander. Das Verfahren des DBP 868590/1944 zum elektrischen Reinigen von isolierenden schwebekörperhaltigen Flüssigkeiten (besonders Ölen) ist u. a. durch eine aus Isolierstoff bestehende Förderleitung gekennzeichnet, in der die zu behandelnde Flüssigkeit durch eine querliegende, mehrfach gelochte, leitende, geerdete Fläche getrieben wird, um dann in ein Kondensatorfeld aus gegenpoligen Elektroden mit einer Potentialdifferenz bis zu 30 kV einzutreten.

Im DBP 809799/1949 wird eine Verbesserung der Filterleistung allgemein dadurch angestrebt, daß die Suspension der Einwirkung magnetischer Felder ausgesetzt wird. Das DBP 892585/1948 beschreibt ein selbsttätig arbeitendes Filtrationsgerät mit periodischer Rückführung eines Teils der gefilterten Flüssigkeit in das Filter, das insbesondere zum Filtrieren solcher Salzlösungen dient, die für die Züchtung piezoelektrischer Kristalle bestimmt sind. Ein vom DBP 935542/1951 beanspruchtes Flüssigkeitsfilter besteht aus einer schrägliegenden, mit Haaren, Borsten oder dgl. besetzten Fläche, über die die zu filtrierende Flüssigkeit herabläuft. Nach DBP 968410/1954 wird in der Weise gearbeitet, daß das Filter im Nebenstrom der im Kreislauf geführten Flüssigkeit liegt. Die DAS 1065814/1958 bezieht sich auf ein Verfahren bzw. auf eine Vorrichtung zum Abtrennen feinverteilter Feststoffe mit Hilfe von bewegten Filterflächen aus einem Haufwerk großporiger Filterstoffe, wie Sägemehl, Kieselgur, Koksgrus usw. Die DAS 1068669/1957 betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Vakuumbehandlung von Suspensionen an einem Filter, wobei sich die Feststoffe in einer Flüssigkeit befinden, deren Dampfdruck höher ist als der des Wassers. Die dampf- oder gasförmigen Bestandteile der Suspension werden zusammen mit dem im Kreislauf bewegten inerten gasförmigen Medium mittels Umwälzpumpen abgeleitet und kondensiert.

3. Zentrifugen

(besonders aus 82 b–1, 82 b–2, 82 b–3/01, 82 b–3/10, 82 b–4, 82 b–7).

Das zum Abschleudern von Fettsuspensionen in Art der Vollmilch dienende Gerät nach DBP 858819/1950 ist durch eine auf einem Zapfen einer Schleuderwelle sitzende Zylindertrommel gekennzeichnet. Die Ab-

scheidung von kleinsten Feststoffen aus Flüssigkeiten ist gemäß DBP 863924/1944 durch Anordnung einer besonders kleinen Aufnahmekammer gekennzeichnet. In die Schleuder ist ein Behälter schräg so einsetzbar, daß sich die festen Teilchen am Boden sammeln. Das DBP 884026/1950 beschreibt eine Radialrohrzentrifuge, wobei der den Stoff aufnehmende Rotationskörper aus einem an einem Ende geschlossenen Hohlrohr besteht, das durch die Zentrifugalkräfte selbst in seiner Lage gehalten wird. Bei der Vorrichtung, die den Gegenstand des DBP 888077/1951 bildet, sind 2 oder mehr aufgehängte Behälter vorgesehen, deren Längsachsen sich durch die Beschleunigungskräfte frei einstellen können. Gemäß DBP 925817/1951 ist es zweckmäßig, die Zentrifuge so zu gestalten, daß in gabelförmigen Haltern schwenkbare Behälter bei entsprechender Anordnung von Tragringen und Lagerzapfen vorhanden sind. Die Desinfektion oder Sterilisierung von leichten Instrumenten erfolgt nach DBP 949819/1952 in durchlochten Schleuderbehältern, die Instrumente und Flüssigkeiten aufnehmen. Die Zentrifuge der DAS 1082552/1954 ist speziell zum Schleudern von Menschenblut bestimmt. Das Fassungsvermögen des Absetzraumes steht zu dem des inneren Aufnahmeraumes im gleichen volumetrischen Verhältnis wie der aus Zellen bestehende Bestandteil des Blutes zu dem Plasmaanteil.

Den Inhalt des DBP 873077/1951 bildet eine Düsentrenn- (besonders Nach-)Schleuder. In wählbarer Entfernung von einem in der Nähe der Zuströmöffnung liegenden Düsensatz ist in Richtung zum Wehrablauf ein 2. Düsensatz angeordnet. Im Zusatzpatent 894978/1951 wird ausgeführt, daß zur Erhöhung der Trennwirkung innerhalb des Ausräumablaufs je 1 Strang für schwerere und leichtere Feststoffe vorgesehen ist. Der Zusatz 901999/1951 bezieht sich auf eine Sonderwehranordnung und der weitere Zusatz 915437/1952 auf den Ersatz des 1. Düsensatzes durch eine Schnecke mit Ringkanal. Das DBP 924020/1952 erstreckt sich auf eine Trennschleuder zum Austragen von schwimmfähigen Feststoffen vor der Flüssigkeitsableitung, wofür eine ungelochte Trommel, Kanäle und eine sich relativ zu diesen drehende Fördervorrichtung vorgesehen sind. Nach DBP 965027/1052 wird das Zentrifugieren von adsorbierenden und/oder neutralisierenden Feststoffen aus mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Ölen mittels einer Schleuder bewirkt, die kegelige Einsatzteller, einen außen gelegenen Schlammraum und eine besondere Zuführungsvorrichtung für Spül- und Waschflüssigkeiten aufweist. Die Überlaufzentrifuge DAS 1006801/1955 mit waagerechter Trommelwelle verwendet eine Schälvorrichtung mit unterschiedlicher Drehzahl und eine Zentrifugen-Stufentrommel. Die Absatzzentrifuge nach der DAS 1006802/1955 besitzt 2 oder mehr gleichachsig angeordnete Stufen aus je 1 Kegelstumpftrommel. Die kontinuierliche Vollmantelzentrifuge DAS 1020575/1954 benutzt zur Feststoffaustragung eine Transportschnecke, die auf der Trommelaußenwand liegt. Die Schneckenzentrifuge DAS 1026692/1954 dient zum kontinuierlichen Trennen von mehrkomponentigen, einen festen Schwebstoff enthaltenden Schleudergütern und besteht aus einer Zylinderkammertrommel mit Schälrohr-Ringkammer und Trennwänden, die Durchtrittsöffnungen aufweisen.

Das DBP 810731/1949 schleudert durch Siebe ab, die aus einem umlaufenden Teller bestehen. DBP 895579/1951 mit Zusatz betrifft die Zerlegung von Stoffgemischen mit verschiedenen Erstarrungspunkten in Siebzentrifugen, wobei sich in der Siebtrommel Körper (in Form flacher oder konischer Scheiben) befinden, die für das zu zerlegende Gut durchlässig sind. Im DBP 915799/1951 ist eine kontinuierlich arbeitende Zentrifuge mit 1 Trommel oder mehreren Trommeln beschrieben, die sich um eine, außerhalb der Trommel liegende Hauptachse drehen. Die Trommeln sind zusätzlich um ihre eigenen Achsen drehbar. Die Siebzentrifuge DBP 930379/1953 ist mit ringförmigen Leitblechen ausgerüstet. Eine Vorrichtung zum Verändern der Durchflußgeschwindigkeiten von Schleudergütern in kegelförmigen Siebschleudertrommeln umfaßt gemäß DBP 939080/1953 einen Innentrommelmantel mit einstellbaren Leitelementen. Im DBP 955216/1952 wird eine Einrichtung an kontinuierlich arbeitenden Siebschleudern geschildert. Die Austragung erfolgt danach über Kanten der Siebtrommel unter Drucklufteinführung im Austrag- bzw. Auffangraum. Nach der DAS 1043957/1955 wird das Austragorgan für anbackende Feststoffkuchen in kontinuierlich arbeitenden Entfeuchtungszentrifugen als Ring mit dachförmig in der Drehrichtung liegenden Folien konstruiert. Die Siebzentrifuge zum kontinuierlichen Trennen von Feststoff-Flüssigkeitsgemischen als viskose Massen (z. B. Zucker) gemäß DAS 1057978/1955 ist dadurch gekennzeichnet, daß sich die Siebtrommel nach oben konisch erweitert und mit Beschleunigungstopf sowie Aufgabedrehteller ausgestattet ist. Um in kontinuierlich arbeitenden Zentrifugen das Sieb zu schützen, wird ein elastischer Ring mit schmalem Spalt für das Schleudergut eingebaut. Gedacht ist in erster Linie an die Ausschleuderung von Zuckersäften (DAS 1077149/1958).

Die Gegenstromschleuder DBP 827326/1948 besitzt einen Einsatz aus axial dicht nebeneinander angeordneten Tellern, durch deren Zwischenräume der schwerere Flüssigkeitsanteil von innen nach außen und der leichtere von außen nach innen strömt. Vom DBP 856129/1941 wird eine Ringkammertrommel für Schleudermaschinen beansprucht, wobei die äußeren Ringkammern parallel geschaltet und einige von ihnen als Vortrennräume ausgebildet sind. Im DBP 867075/1950 wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Konzentrieren und Dispergieren (z. B. von Milch) beansprucht. Die Dispersion wird zuerst in einen konzentrierten und einen weniger konzentrierten Teil zerlegt. Die Steuerung der Winkelgeschwindigkeit für den ersteren wird erst aufgehoben, sobald dieser Teil den Bereich der Zentrifugierung verläßt. Die Zentrifugiervorrichtung des DBP 891226/1951 ist dadurch gekennzeichnet, daß Zellen am Trommelumfang die Flüssigkeit nach der Abtrennung der Feststoffe, aber vor dem Austritt aus der Trommel nochmals durch eine andere Schleuderzelle leiten. Die nach DBP 917777/1950 gebaute Trennschleuder besteht aus einer waagerechten Trommel mit einer Unterteilung, die sich nach den Sinkgeschwindigkeiten richtet. Die zum Abtrennen von Schlamm dienende Schleuder DBP 929356/1953 ist in 2 Räume mit bestimmter Anordnung der Zu- und Abläufe unterteilt. Wenn es sich um die Schleudertrennung eines Gemisches aus Feststoffen mit 2 Flüssigkeiten handelt, so kann es, wie im DBP 933380/1953 angegeben wird, zweckmäßig sein, den sich ansammelnden Schlamm während der Schleuderbehandlung einer zusätzlichen mechanischen Bearbeitung zu unterwerfen. Die für kontinuierliche Trennung und Austragung fester Bestandteile aus einem Flüssigkeitsgemisch gedachte Schleudermaschine nach DBP 941267/1951 besitzt Kanäle mit Drosselvorrichtungen. Die Kanäle münden in eine Kammer aus, die eine Schälvorrichtung für die Austragung besitzt. Die Trennschleuder DBP 966080/1950 besteht aus einer waagerecht umlaufenden, bis auf einen Höchstquerschnitt kegelig erweiterten Trommel. Die DAS 1032179/1955 bringt Einzelheiten einer liegenden, 2fach gelagerten kegelförmigen Vollmantelzentrifuge mit Austrageöffnungen am Rand des Trommelbodens. In der DAS 1044720/1957 wird eine schnell laufende Röhrenzentrifuge zur Durchführung

von Klär- und Trennvorgängen beansprucht, bei der mehrere Trommeln vorgesehen sind, die sich bei axialer Hintereinanderschaltung in getrennten Lagern drehen. Die Vollmantelzentifuge DAS 1057023/1958 und DAS 1084200/1959 ist zum Klären von Flüssigkeiten aus Schlämmen bestimmt. Die Trommel ist konzentrisch und mit Abstand in einer 2. Vollmanteltrommel zur Aufnahme der vorgeklärten Flüssigkeit angeordnet. Vollmanteltrommel und Absetzraum haben etwa die gleiche Länge. Die kegelförmige Vollmantelschleuder für Schlämme gemäß der DAS 1063977/1958 läßt den Schlammfeststoff durch einen Ringspalt austreten, der durch wechselweise Schlauchaufweitung am Ende als Schleuse ausgebildet ist. Die DAS 1071593/1957 bezieht sich auf eine schnell laufende Gaszentrifuge insbesondere für Isotopentrennung. Der dünnwandige Rotor ist an seiner Unterseite mit einem Deckel verschlossen, der eine lotrechte elastische Achse und auf der Außenseite einen Stahlankerring trägt (angezogen werden DBP 871276/DRP 678167). Bei der kontinuierlich arbeitenden Vollmantelzentrifuge liegt ein mitumlaufendes Rohr von kleinerem Außendurchmesser koaxial in der Welle.

Aus 82 b–4 sei das DBP 863925/1951 zitiert, demzufolge die Bodenverschlüsse für Zentrifugen aus nachgiebigem Werkstoff bestehen. Auch in der DAS 1027139/1956 wird ein solcher zur Anfertigung selbsttätiger scheibenförmiger Bodenverschlüsse für die Trommeln vorgeschlagen. Die DAS 1035060/1956 bezieht sich auf einen hydraulisch oder pneumatisch betätigten Haubenverschluß für hängende/stehende Zentrifugen. Bei der Flachbodenzentrifuge DAS 1062632/1957 mit umlaufendem Bodenverschluß ist dieser unterhalb der Nabenarme angeordnet.

Die Klärschleuder DBP 847278/1948 kennzeichnet sich durch hintereinander geschaltete Klärstufen. Im DBP 872929/1951 wird eine Sprengring kreisrunden Querschnitts am Rand des schlauchartigen Filtertuchs beansprucht. Gemäß DBP 942799/1953 umfaßt ein Zentrifugalabscheider für Öl oder dgl. Trommel, Düsenvorrichtungen und Leit- bzw. Prallkörper. Der Zentrifugalreiniger des DBP 963856/1953 besteht aus einer Drehtrommel mit tangentialen Reaktionsdüsen. Die in der DAS 1017985/1954 näher beschriebene Siebzentrifugaltrommel besitzt einen Innenmantel, der mit einer Hilfsfilterschicht aus feinkörnigen oder feinfaserigen Stoffen ausgekleidet ist. Die DAS 1025793/1956 gibt eine Vorrichtung zur Seitenfiltration in Siebschleudertrommeln an, die aus 2 an mindestens einem Trommelende angeordneten perforierten Stirnwänden besteht. Im Zentrifugalölreiniger nach der DAS 1039943/1955 bildet die Trommel eine Schleuderkammer und die Ölzufuhr erfolgt durch tangentiale Reaktionsdüsen. Die DAS 1077609/1957 bezieht sich auf eine Filtereinrichtung in der Schleudertrommel einer Schubzentrifuge. Die zurückgehaltene Schleudergut-Schicht ist zumindest auf einem Teil ihrer Höhe durch eine Art Käfig in Einzelfelder unterteilt.

Buchbesprechungen

Technische Physik, Band 1. Von *W. Holzmüller*-Leipzig. 556 Seiten mit 222 Abbildungen und 27 Tabellen (Berlin 1959, Verlag Technik). Ohne Preisangabe.

Das in drei Bänden geplante Werk, entstanden auf Grund einer viersemestrigen Vorlesung, wurde von dem Verfasser unter dem Gesichtspunkt geschrieben, einen praktischen Leitfaden und ein die Grundlagen wiedergebendes Standardwerk zu schaffen, das für Studenten und Industriephysiker die Heranführung an Geräteentwicklung und zweckgebundene Forschung erlaubt, also an typische Aufgaben der Technik. Es soll, nach Ziel des Verf., ein Gegenstück sein – um Beispiele zu nennen – zum *Kohlrausch* (Experimentalphysik) und *Madelung* (Theoretische Physik).

Von Interesse dürften die Gesichtspunkte sein, die der Verfasser in der Einleitung erwähnt und gemäß denen sein Buch angelegt ist. Er zeigt damit, daß er aus eigener Erfahrung die Anforderungen an den technischen Physiker gut kennt: Er fordert die Beherrschung von Regeltechnik, Elektronik, Photozellen und Multiplier, die Möglichkeit, sich Übersicht über die Literatur zu schaffen und damit Kenntnis von Sprachen, ausreichende Kenntnis von Schaltelementen und Werkstoffen, der Auswertemethoden mit Nomogrammen und der Fehlerüberlegungen. Er erwähnt den Wert und die Gefahren von Brettschaltungen, die notwendige Einsicht in Gesichtspunkte der Wirtschaftlichkeit der Forschung, wozu Kenntnis von Patentliteratur und Beurteilung von Patentfähigkeit ebenso gehören wie die Urteilsfähigkeit über Möglichkeiten der Übertragung einer entwickelten Apparatur in die Produktion. Auch auf saubere Protokollführung und Notierung von vielleicht zunächst unwichtigen Versuchsbedingungen wird hingewiesen. Interessant scheint die Äußerung, daß er für die Zukunft kurze, ein bis zwei Seiten lange Veröffentlichungen empfiehlt und eine detaillierte Darstellung jeweils nur in geringer Auflage für spezielle Interessenten abgedruckt sehen möchte. Da die Frage der Bewältigung der Literatur sich tatsächlich zu einem der schwierigsten Probleme auswächst, ist dieser Vorschlag beachtenswert, auch wenn man ihn noch modifizieren sollte.

Der erste Band enthält zunächst im Anschluß an einige Übersichtstabellen mathematische Hinweise, Fehlerrechnungen, Funktionsanalyse, Nomographie und Ortskurven, Lösungsmethoden, auch graphische, von Differentialgleichungen, Matrizen und Rechenmaschinen. Es folgt in der technischen Mechanik unter Berücksichtigung der Praxis das Wichtigste aus Elastizitäts- und Schwingungslehre, Rotation starrer Körper, die Mechanik von Flüssigkeiten und Gasen einschließlich Oberflächenspannung und Physik niedriger Drucke. Einen breiten Raum nimmt die Regeltechnik ein mit der Besprechung der zugehörigen Geräte und Bauteile. Dieser Abschnitt führt soweit ein, daß nach entsprechender Durcharbeitung die Fähigkeit zu Berechnung und Aufbau von Regelanlagen erreicht werden kann.

Das Gebiet erstreckt sich in den Teilen der Materialkunde von einer Behandlung auf der Basis der Kontinuums-Physik bis teilweise zur Diskussion molekularer Mechanismen.

Man wird dem Buch einen gebührenden Platz im Schrifttum wünschen und gern dem baldigen Erscheinen der restlichen Bände entgegensehen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion: Folge 1, Band 10: Gasentladungs- und Plasmaphysik. 136 Seiten mit 36 Abbildungen (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: kart. DM 18,—.

Folge 1, Band 11: Hochfrequenzspektroskopie. 128 Seiten mit 50 Abbildungen (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: kart. DM 18,—.

Neue Folge, Band 1, Heft 1. 70 Seiten mit 26 Abbildungen (Leipzig 1959, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K. G.). Preis: kart. DM 12,—.

Weniger die Beschaffung der Zeitschriften als die Veröffentlichung in russischer Sprache erschwert die Kenntnis der Arbeiten der russischen Forschung. Jedes Zugänglichmachen russischer Literatur ist daher zu begrüßen. Es liegen dem Referanten zwei Hefte der „Physikalischen Abhandlungen aus der Sowjetunion" in älterer Form und eins in der neuen Folge vor. In der älteren Form sind noch Arbeiten aus bestimmten Gebieten zusammengefaßt, z. B. über Gasentladung und Plasmaphysik oder über Hochfrequenzspektroskopie. Das sind Übersetzungen aus Originalveröffentlichungen, die sich dann notwendigerweise über einen größeren Zeitraum von einigen Jahren erstrecken. Bei der Neuen Folge, bei der nunmehr die Themen der Aufsätze gemischt gebracht werden, ist der Zeitraum wesentlich kürzer gehalten. Der Verlag strebt das Erscheinen innerhalb spätestens 6—7 Monaten nach dem Originaldatum an. Die an der Redaktion beteiligten Herren verbürgen getreue Übersetzung.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Progress in Dielectrics, Vol. 2 (Fortschritte auf dem Gebiet der Dielektrika, Band 2). Herausgegeben von *J. B. Birks* und *J. H. Schulman*. VIII, 225 Seiten mit 73 Abbildungen und zahlreichen Tabellen (London 1960, Heywood & Company, Ltd.). Preis: geb. 55 s.

Bei den „Fortschritten auf dem Gebiet der Dielektrika" handelt es sich um eine jährlich erscheinende Serie, in der in kritischen Übersichten der gegenwärtige Stand der Kenntnisse auf den verschiedenen Teilgebieten dargestellt wird. Dabei sollen die einzelnen Abschnitte nicht rein referierenden Charakter besitzen, sondern teilweise inhaltlich auch Originalarbeit darstellen.

Die Abschnitte des vorliegenden Bandes betreffen einen einführenden Übersichtsartikel in die Theorie, verfaßt von *Wyllie*, dielektrische Eigenschaften von polymeren Substanzen (*A. J. Curtis*), bestrahlte Polymere (von *R. M. Black* und *A. P. Charlesby*), Glas (von *P. Sutton*), Spezialkeramiken (*K. W. Plesner* und *R. E. West*) sowie künstliche Dielektrika (*J. Brown*).

Der theoretische Artikel weist auf interessante, sonst wenig zu findende Einzelheiten hin, auf die Verhältnisse bei adiabatischer Elektrisierung, auf Verfeinerung und Nichtlinearitäten durch Berücksichtigung der Änderungen von Oszillationsfrequenzen in unterschiedlichen Stellungen zum Feld usw. Der Artikel über Polymere berichtet über eine Reihe neuerer Messungen und stellt übersichtlich wichtige Züge heraus. Wichtig erscheint mir die Aufnahme von solchen Fragen wie die Aussagekraft von Messungen an verdünnten Lösungen und über das innere Feld bzw. die Auswirkungen der Dipol-Dipol-Kopplung bzw. der Nahordnung in kompakten Polymeren (Verf. glaubt dabei interessanterweise, daß das Polyvinylchlorid besser den partiell kristallinen als den nichtkristallinen Polymeren zugerechnet werden müßte).

Ein neues Arbeitsfeld mit viel Aussagemöglichkeiten stellen die Veränderungen von Polymeren durch Bestrahlung dar. Auf dem Gebiet der Gläser spielen Leitfähigkeitsbetrachtungen, innere wie Oberflächenleitfähigkeiten, naturgemäß eine wesentliche Rolle. Auf diesem Gebiet wurden in letzter Zeit eine beträchtliche Reihe von neuen Einblicken gewonnen. Die Spezialkeramiken hoher DK mit ihrer starken Frequenz- und Temperaturabhängigkeit, aber auch Fragen der technischen Fertigung finden sich im folgenden Abschnitt. Ein ebenso interessantes neues Entwicklungsgebiet, wichtig für die Entwicklungen der Mikrowellentechnik und des Übergangs zur optischen Technik, wird im letzten Abschnitt angeschnitten: die Erzeugung besonderer Eigenschaften durch geeignete Ineinanderschachtelung von dielektrischen und leitenden Teilchen gemäß einer Gitterstruktur.

Es ist erfreulich und wichtig, in der heutigen Zeit der raschen Entwicklung der Forschung sich mit einer so guten und offensichtlich weiterhin regelmäßig erscheinenden zusammenfassenden Unterrichtung, *gekoppelt mit* einer gedanklich möglichst geschlossenen und *kritischen* Verarbeitung durch die Autoren auf dem Laufenden halten zu können.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Atomic Radiation and Polymers (Atomstrahlung und Polymere). Von *A. Charlesby*-Shrivenham (Radiation Effects in Materials, Vol. 1). XIII, 556 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (London 1960, Pergamon Press, Ltd.). Preis: geb. 110 s.

Als erster Band der Serie „Radiation effects in materials", deren Herausgeber ebenfalls *A. Charlesby* ist, erschien die Monographie „Atomic radiation and polymers". Der Autor, der seit 1952 mit einer großen Zahl von Publikationen wesentliche Beiträge auf dem behandelten Gebiet geliefert hat, ist für die zusammenfassende Darstellung dieses jungen, aber doch schon etwa 1000 Arbeiten umfassenden Zweiges der Hochpolymerenforschung prädestiniert. Dem strahlenchemisch arbeitenden Chemiker und Physiker wird durch die vollständige Zusammenfassung des ganzen vorliegenden Materials ein wertvolles Hilfsmittel gegeben. Durch die als Einleitung vorangestellte Darstellung der Grundlagen der Bestrahlungstechnik und durch einen kurzen Abriß des für Hochpolymere Charakteristischen wird das Buch aber auch dem Fernerstehenden nützlich sein, der von der Physik der Hochpolymeren oder der Bestrahlungstechnik her in das Gebiet eindringen will.

Nach einer Herausstellung der spezifischen Wirkung energiereicher Strahlung bei Hochpolymeren, die erst eine von Metallen, Ionenkristallen und von niedermolekularen organischen Substanzen getrennte Behandlung des Stoffes rechtfertigt, werden die Strahlungseinheiten, die Grundlagen der Wechselwirkung von Elektronen, Protonen, schnellen und langsamen Neutronen sowie von elektromagnetischer Strahlung einschließlich der ultravioletten Strahlung mit Materie, ferner die für die Behandlung von Hochpolymeren in Frage kommenden Strahlungsquellen und die Grundlagen der Dosimetrie behandelt. Kapitel über die Herstellung, die Struktur und den Abbau von Hochpolymeren

sowie über den Aufbau und die Eigenschaften vernetzter Hochpolymerer schließen sich an.

Den Kern des Buches stellt die Behandlung der Bestrahlungseffekte insbesondere an Polyäthylen und Kautschuk dar, denen ja in diesem Zusammenhang das weitaus stärkste Interesse entgegengebracht wird. Daneben werden aber fast alle anderen natürlichen und synthetischen Hochpolymeren diskutiert, soweit Untersuchungen über das Strahlungsverhalten vorliegen. Weitere Kapitel sind der Auslösung der Polymerisation und Pfropfpolymerisation durch energiereiche Strahlung im Unterschied zur katalytischen und photochemischen Initiierung und der Härtung von Polyestern gewidmet. Für die Übersichtlichkeit der Darstellung spricht, daß in speziellen Kapiteln die Strahlungsbeeinflussung von Polymeren in Lösung, die Wirkung von Beschleunigern und Inhibitoren und Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit durch energiereiche Strahlung besprochen werden. Eine für den Praktiker sehr wertvolle Diskussion der anwendungstechnischen Möglichkeiten von Hochpolymeren im Kernreaktorbau beschließt das ausgezeichnete Werk.

Gegenüber der breiten und vollständigen Anlage dieses Bandes tritt die als umständlich empfundene Art der Literaturangaben durch den Autorennamen und das Publikationsjahr in den Hintergrund. Da das Gebiet der Bestrahlungswirkung auf Hochpolymere sich auch heute noch in raschem Fluß befindet, war es selbstverständlich nicht möglich, die Materie abschließend und endgültig zu behandeln. Aus den Zitaten kann man erkennen, daß die Darstellung bis etwa zum Jahre 1958 führt, ein Zeitpunkt, an welchem die Bestrahlungseffekte an Hochpolymeren im Grundsätzlichen bekannt waren, aber bei weitem noch nicht verstanden wurden. So ist der Rezensent sicher, daß dieses Buch als willkommene, wertvolle Bereicherung des wissenschaftlichen Schrifttums begrüßt wird. *H. D. Heinze* (Ludwigshafen a. Rh.)

ASTM Standards. 1959 Supplement, Part 4: Cement, Concrete, Mortars, Road Materials, Waterproofing, Soils (Supplement 1959 zum amerikanischen Materialprüfungs-Standardwerk, Teil 4: Zement, Beton, Mörtel, Straßenbaumaterialien, Wasserbeständigkeitsprüfungen, Böden). XII, 183 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: kart. $ 4.—.

ASTM Standards. 1959 Supplement, Part 5: Masonry Products, Ceramics, Thermal Isolation, Acoustical Materials, Sandwich and Building Constructions, Fire Tests (Supplement 1959 zum amerikanischen Materialprüfungs-Standardwerk, Teil 5: Mauerwerkmaterialien, Keramische Erzeugnisse, Wärmeisolierstoffe, Schalldämmstoffe, Mehrschicht-Werkstoffe und Baukonstruktionsteile). X, 202 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: kart. $ 4.—.

Die *American Society for Testing Materials* (ASTM) hat für ihr 1958 erschienenes 10bändiges Werk Ergänzungsbände zu jedem Band herausgebracht. Die Angaben in ihnen sind jedoch zum Teil nur verständlich bei Benutzung des Hauptwerkes. Neben Berichtigungen in Form von Zettelblocks enthält der Ergänzungsband 4 neue und abgeänderte Normenvorschläge zur Untersuchung von Zementen, Beton und Mörteln (z. B. Korngröße, Festigkeit, Luftgehalt, Plastizität), Kalk, Gips, chemikalienfesten Mörteln, wasserdichten und wasserfesten Materialien (Asphaltmörtel), Böden und Boden-Zementmischungen.
In gleicher Weise behandelt Ergänzungsband 5: Asbestzemente, Mauersteine, Drainageröhren und -platten, feuerfeste Steine (Temperaturbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit), Porzellanglasuren (Abriebfestigkeit, Haftung von Metall auf Glasuren), Gläser (Siebanalyse der Rohstoffe, Druckfestigkeiten), anorganische Wärmeisolierungen (Diatomit-, Asbest-, MgO-Produkte), Materialien für Baukonstruktionen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

ASTM Standards. 1959 Supplement, Part 9: Plastics, Electrical Isolation, Rubber, Carbon Black (Supplement 1959 zum amerikanischen Materialprüfungs-Standardwerk, Teil 9: Kunststoffe. Elektrische Isolierungen, Gummi, Ruß). XVI, 525 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: kart. $ 4.—.
Der Ergänzungsband enthält 74 vollständige Normen und Normvorschläge. 28 betreffen das Gebiet der Kunststoffe (145 S.), 11 befassen sich mit elektrischen Isolierstoffen (131 S.), 26 behandeln Gummierzeugnisse, gummiähnliche Produkte, Rohkautschuk und Latices (187 S.). Das neu aufgenommene Kapitel der elektrischen Isolierflüssigkeiten umfaßt 5 Normen bzw. Normvorschläge (27 S.). 4 Normvorschläge beschreiben allgemeine Prüfmethoden (11 S.). Für weitere 6 Normen werden Änderungen vorgeschlagen und zur Diskussion gestellt (5 S.). Insgesamt 36 der in dem Band enthaltenen Normvorschläge werden erstmalig veröffentlicht. Dem Buch sind gelbe, lose Blätter mit kleinen Berichtigungen und Korrekturen mehrerer Normen beigefügt, die im Jahre 1959 vorgenommen wurden und im Buch von 1958, Teil 9, eingeklebt werden sollen.
Bei der sonst sorgfältigen Ausarbeitung der amerikanischen Normen fällt auf, daß die Maßsysteme mit einer gewissen Großzügigkeit gehandhabt werden. Neben dem allgemein und insbesondere im Zeitalter der Bemühungen um internationale Normungen veralteten englischen Maßsystem und der physikalisch unbegründeten Temperaturskala nach Fahrenheit wird teilweise auch das metrische Maßsystem angewandt und die Temperatur stellenweise in Grad Celsius angegeben.

Wer sich mit den amerikanischen Normvorschriften beschäftigt und sie anwendet, wird den vorliegenden Ergänzungsband nicht entbehren können. Seine Anschaffung ist wegen des bemerkenswert niedrigen Preises leicht möglich.

A. Giller (Wiesbaden)

Physikalische Chemie biologisch wichtiger Hochpolymerer. Herausgegeben von *O. Kratky*-Graz (Veröffentlichungen des 4. Internationalen Kongresses für Biochemie, Wien 1958, Band 9). XII, 260 Seiten mit 79 Abbildungen und 16 Tabellen (London 1959, Pergamon Press, Ltd.). Peis: geb. 70 s.

Das Buch stellt – bis auf drei Vorträge über Proteine – eine in sich geschlossene Wiedergabe der auf dem IV. Internationalen Kongreß für Biologie in Wien, September 1958, gehaltenen Vorträge einschließlich der Diskussionen dar. Eine wesentliche Aufgabe dieses Kongresses bestand darin, die Forschungen aus der Biologie in ihrem Zusammenhang mit Ergebnissen auf dem Gebiet der Hochpolymeren-Forschung zu diskutieren.

Man erhält beim Studium der einzelnen Vorträge unmittelbar einen Eindruck, in welchem weiten Maß gegenseitiger Kontakt der Gebiete Biologie und Polymere die Untersuchungen fördern könnte. Die Natur verwendet ja das Makromolekül als Baustein in vielen biologischen Substanzen. Wenn auch diese natürlichen Polymeren durch ihren oft hoch spezifizierten Bau sowohl hinsichtlich einer geregelten Sequenz der Monomeren, aber ebenso in bezug auf oft hoch organisierte Lagerungsstrukturen kompliziert für das Verständnis und besonders empfindlich gegenüber jedem Eingriff bei Präparation usw. sind, so führen doch gerade die neueren Erkenntnisse über synthetische Polymere ebenfalls mehr und mehr dazu, derartige Einflüsse und Feinheiten zu beobachten. Man weiß – und es ist ein neuer und wichtiger Zug in der Polymeren-Forschung – wie allein Texturen und unterschiedliche Vorgeschichte Eigenschaften des polymeren Materials beeinflussen können. Die modernen Methoden und Verfahren, oftmals entwickelt für Untersuchungen synthetischer Hochpolymerer, gestatten heute mit Erfolg, auch Einzelheiten so komplizierter Systeme wie der Nucleinsäuren aufzuklären und spezifische Zusammenhänge zur Erbkinetik zu erkennen, detaillierte Vorstellungen z. B. für Mutationsauslösung zu gewinnen. Andererseits zeichnen sich Möglichkeiten ab, Funktionsmechanismen biologischer Art an synthetischem Material nachzubilden und dadurch Aufbauprinzipien, wie sie die Natur verwendet, besser zu verstehen (Muskelmodelle).

Es ist eindrucksvoll, die verschiedensten Ergebnisse an Polynucleotiden von ersten Fachleuten zusammengestellt und diskutiert zu sehen. Es ist ebenso eindrucksvoll, gewisse Strukturähnlichkeiten zwischen natürlichen Proteinen und Cellulose mit rein synthetischen Polymeren verglichen zu sehen. Eine am Schluß in kritischer und erläuternder Weise gegebene Zusammenstellung des Herausgebers erleichtert die Übersicht über das Gebrachte.

Das vorliegende Buch sei als einer der sich angesichts der heutigen Spezialisierung der Wissenschaften als wichtig erweisenden Versuche, Forscher aus verschiedensten Bereichen zusammenzubringen, der Beachtung besonders empfohlen; wir müssen lernen zu begreifen, daß wir prinzipielle Grundlagen der Natur in ihrem vollem Ausmaß nicht verstehen können, wenn der einzelne nur sein Spezialgebiet pflegt, wenn wir nicht lernen, *gemeinsame Sprache* und die Basis *gemeinsamer Diskussionen* zu finden.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Zur Genesis von Enzymreaktionen. Von *F. Patat*-München (Abhandlungen der Mainzer Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse,Jahrgang 1960, Nr. 5) 9 Seiten mit 3 Abbildungen und 1 Farbtafel (Mainz 1960, Verlag der Akademie der Wissenschaften und der Literatur). Preis: brosch. DM 1,60.

Der in einigen Fällen gefundene (s. Österr. Chemiker-Ztg. **61**, 185, 1960) katalytisch beschleunigende, selektive Reaktionsablauf von Enzymreaktionen wird in der kleinen Schrift *modellmäßig* an dem aus Äthylenoxyd und Natriumphenolat erhaltenen Reaktionskomplex aus einer Phenolatmolekel und je zwei Phenol- und Äthylenoxyd-Molekeln nachgeahmt, welcher quantitativ den reaktionskinetischen Gesetzmäßigkeiten von Enzymreaktionen folgt. Einleuchtend wird die *Spezifität* der Reaktion erklärt und der *Aufbau des Komplexes* durch Experimentalbefunde dahin beschrieben, daß die beiden H-Atome der Phenole unter Reduktion des Dipols zwischen O- und H-Atomen und symmetrisch gegenüber mehreren O-Atomen eingebaut sind. Dabei mag jedes H-Atom mit je drei O-Atomen in einer Ebene liegen. Abschließend wird der Aussagewert der Modellreaktion ebenso wie ein Zusammenhang zwischen *Selektion und geordnetem Aufbau* in der anregenden Studie diskutiert. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Polyisobutylen und Isobutylen-Mischpolymerisate. Von *H. Güterbock*-Ludwigshafen a. Rh. (Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen). XII, 263 Seiten mit 20 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1959, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 49,80.

Polyisobutylen gehört zu den heute in vielen Anwendungsbereichen eingeführten und wichtigen Kunststoffen. Das Buch behandelt die Herstellung des Monomeren, die Polymerisation zu kurzkettigeren, noch flüssigen und zu hochmolekularen kautschukähnlichen Produkten. Ein dritter Abschnitt zeigt, wie es in nahezu unbegrenzter Art mischpolymerisiert und vernetzt werden kann. Im IV. Kapitel werden ausführlich die Verarbeitungsmethoden und in einem V. die vielseitigen Anwendungen behandelt.

Das Buch erscheint in der Reihe „Chemische Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen", und sein Verfasser ist als Betriebsleiter in der *Badischen Anilin- und Sodafabrik A. G.*, Ludwigshafen/Rh., die die Grundpatente für die Substanz besitzt, ein erster Sachkenner des Gebietes. In der Anlage ähnelt es demgemäß dem von *Kainer* verfaßten Buch über das Polyvinylchlorid, auch der von *Hagen* gegebenen Darstellung über das Polyäthylen. Es ist ausgestattet mit ausführlichen und offensichtlich sehr vollständigen Angaben über die Patentliteratur, und es ergänzt durch seine Kapitel über Verarbeitung und Anwendung die Kenntnisse und die Vorstellungen, die sich ein Wissenschaftler normalerweise aus den ihm gewöhnlich zugänglichen Werken über ein solches spezielles Hochpolymeres zu beschaffen pflegt.

Das Buch ist als straff geschriebene und ausgezeichnete Darstellung über das Polyisobutylen sehr zu begrüßen und zu empfehlen.

F. H. Müller (Marburg)

Transactions of the Society of Rheology (Verhandlungen der amerikanischen Gesellschaft für Rheologie). Herausgegeben von *B. Maxwell* und *R. Andrews*. **Vol. 1** (Band 1) 222 Seiten mit 61 Abbildungen und 36 Tabellen (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.). Preis: geb. $ 6.—.

Vol. 2 (Band 2) 314 Seiten mit 121 Abbildungen und 25 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Ohne Preisangabe.

1957 wurde beschlossen, die auf dem jährlichen Treffen der „Amerikanischen Gesellschaft für Rheologie" präsentierten Vorträge regelmäßig *in einem geschlossenen Band*, in den „Transactions" der Gesellschaft zu veröffentlichen. Die Publikation der vorausgehenden Symposien seit Gründung der Gesellschaft erfolgte noch verteilt in Zeitschriften wie „Journal of Polymer Science" bzw. „Journal of Applied Physics".

Im Gedenken an den Begründer der Gesellschaft *Bingham* erfolgt jährlich die Verleihung der *Bingham*-Medaille. Diese Begrüßungsadressen werden ebenfalls abgedruckt. Der Inhalt der Bände ist vielseitig und betrifft aktuelle Probleme und Originalarbeiten aus dem gesamten weiten Gebiet der Rheologie. Einige wenige Arbeiten, verspätet eingereicht, sind nur als kurze Auszüge am Schluß der Ausgabe gebracht.

Die große Variation des Inhalts der einzelnen Beiträge gestattet kein näheres Eingehen, da anderenfalls unberechtigterweise der eine oder der andere Beitrag hierdurch hervorgehoben werden würde. Die Ausstattung der Bände ist vorzüglich. Man kann Gesellschaft, Herausgeber und Verlag zu dieser geschlossenen Serie beglückwünschen.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Die Luft und die Trocknungsanlagen. Berechnung und physikalische Grundlagen. Von *W. Mehl* †. 3. Auflage von *W. Haeder*-Berlin. 55 Seiten mit 4 Abbildungen (Berlin 1959, Carl Marhold Verlagsbuchhandlung). Preis: kart. DM 6,20.

In knapper Form werden die thermischen Eigenschaften der feuchten Luft, ihre Darstellung im i-x-Diagramm sowie die Beteiligung der Luft an Trocknungsvorgängen als Wärme- und Dampfträger beschrieben.

Das Büchlein wendet sich in erster Linie an den Lüftungstechniker, da die meisten Trocknungsanlagen mit Lüftungseinrichtungen versehen sind. Aus dieser Zweckbestimmung heraus ergab sich, daß nur begrenzte physikalische Grundkenntnisse vorausgesetzt werden durften und daß insbesondere die mathematische Behandlung der Aufgaben elementar bleiben mußte. Die Erfahrung zeigt, daß es unter diesen Voraussetzungen besonderen Geschickes bedarf, über ein technisches Problem zu schreiben. Dem vorliegenden Buch kommt zugute, daß es nunmehr in 3. neubearbeiteter Auflage herauskommen konnte, und daß das Werk des verstorbenen ersten Verfassers durch einen ebenfalls erfahrenen Nachfolger fortgeführt wurde.

Für den Praktiker sind die 11 durchgerechneten Zahlenbeispiele das Wertvollste, da er an ihnen überprüfen kann, ob er den jeweils vorausgehenden Text richtig verstanden hat. Dadurch wird sichergestellt, daß der sorgfältige Leser nicht nur in dieses Gebiet eingeführt wird, sondern daß ihm das Büchlein auch bei der Anwendung des erworbenen Wissens behilflich ist.

Das Büchlein ist besonders denen zu empfehlen, die zwar schon praktisch mit der Belüftung von Trocknungsanlagen zu tun hatten, nun aber auch einen Einblick in ihre Berechnung bekommen möchten.

R. Quack (Stuttgart)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

P.-A. Albertsson: **Partition of Cell Particles and Macromolecules.** 231 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Stockholm 1960, Almqvist & Wiksell). Preis: geb. Sw kr. 35.—.

Hrsg. im Auftrag der Dechema *H. Bretschneider:* **Achema-Jahrbuch 1959/1961 – Europäischer Katalog des chemischen Apparatewesens, Bd. I.** R 58, 666 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Frankfurt, Deutsche Gesellschaft für chem. Apparatewesen).

Hrsg. im Auftrag der Dechema *H. Bretschneider:* **Achema-Jahrbuch 1959/1961 – Europäischer Katalog des chemischen Apparatewesens, Bd. II.** Von Seite R 59–R 84 und 680 bis 1262 mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (Frankfurt, Deutsche Gesellschaft für chem. Apparatewesen).

A. Weissenberger-Rochester: **Physical Methods of Organic Chemistry, Part IV. Third completely revised and augmented Edition (Technique of Organic Chemistry, Vol. I).** XII, 2635–3539 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Interscience Publishers). Preis geb. $ 26.—.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Ciferri, A. u. *P. J. Flory* (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Spannung/Dehnung-Isothermen für polymere Netzwerke.** (J. Appl. Phys. **30**, 1498 bis 1507, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 254–271, 1960.)

Besser als durch die molekulare Theorie der Kautschukelastizität wird die Spannung/Dehnung-Beziehung durch eine modifizierte Gleichung wiedergegeben, die einen zusätzlichen Parameter C_2 enthält. Um zu untersuchen, welche Faktoren in dieses theoretisch zunächst nicht deutbare Glied der Gleichung eingehen, wurden Spannung/Dehnung-Messungen an Netzwerken aus Naturkautschuk, Butylkautschuk, Polydimethylsiloxan, Polyäthylacrylat und Polymethylacrylat vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß der Parameter C_2 vor allem in der Dehnungsphase der Dehnungscyclen eine bessere Übereinstimmung der Gleichung mit den experimentellen Ergebnissen liefert, nicht jedoch in der darauf folgenden Rückverformungsphase. Bei den einzelnen Polymeren kann C_2 sehr unterschiedliche Werte annehmen, die mit der Hysterese und der Nähe der Einfriertemperatur ansteigen. Außerdem wird die Größe von C_2 durch die Temperatur und eine evtl. vorliegende Quellung beeinflußt, nicht jedoch vom Vernetzungsgrad. – Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ist der Parameter C_2 bedingt durch die Schwierigkeit, ein elastisches Gleichgewicht zu erreichen. Unter idealen Bedingungen kann er vernachlässigt werden.

G. Kemme (Hannover)

Coumou, D. J. (Koninklijke-Shell Lab., Amsterdam, Niederlande). **Eine Apparatur für die Messung der Lichtstreuung in Flüssigkeiten. Die Bestimmung des Rayleighschen Faktors für Benzol und einige andere reine Flüssigkeiten.** (J. Colloid Sci. **15**, 408–417, 1960.)

Eine Apparatur für die Messung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuungsintensitäten in reinen und kolloiden Lösungen wurde konstruiert und wird eingehend beschrieben. In diesem Gerät sind das belichtete Volumen und der „feste" Winkel sehr gut definiert. Die Intensität des gestreuten Lichtes wird mit einem Teil des primären Lichtstrahls in einem Kompensator verglichen. Wenn die Lichtstreuung verschiedener Flüssig-

keiten mit diesem Gerät gemessen wird, werden die Volumen- und die Winkelkorrektur durch eine einfache Gleichung, die den Quotienten der Brechungsindizes enthält, durchgeführt. Der absolute Wert des Rayleighschen Faktors für Benzol bei Wellenlängen von 5460, 4360 und 3660 Å wurde mit einer Präzision von 2,5% bestimmt. Bei den gleichen Wellenlängen wurde dann derselbe Faktor für n-Octan, n-Decan, n-Hexadecan und Tetrachlorkohlenstoff, in Vergleich zu Benzol als Standardflüssigkeit, erhalten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Fricke, H. u. *D. L. Phillips* (Chem. and Appl. Math. Div., Argonne Natl. Lab., Lemont, Ill., USA). **Anwendung eines mit hoher Geschwindigkeit arbeitenden elektronischen Rechenautomaten in der Kinetik der Diffusion. 2. Mitt.: Entleerungseffekt beim kugelförmigen Einradikal-Einsubstanz-Modell.** (J. Chem. Physics **32**, 1183—1184, 1960).

Die früheren Berechnungen über das Einradikal-Einsubstanz-Modell wurden nunmehr durch Berücksichtigung der während der Reaktion auftretenden zeitweiligen Verdünnung der Substanz erweitert. Obwohl der Konzentrationsabfall der Substanz in der Umgebung des Reaktionszentrums beträchtlich sein kann, so beträgt sein Einfluß auf den Anteil der mit der Substanz kombinierenden Radikale größenordnungsmäßig nur 1% unter ungünstigsten Bedingungen, wie sie bei der Anwendung des Modells auf γ-bestrahlte wäßrige Lösungen vorliegen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hsiao, C. C., (Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Fließorientierung und Bruchfestigkeit eines linearen, harten, polymeren Festkörpermodells.** (J. Polymer Sci. **44**, 71–79, 1960.)

Es wurde der Einfluß der Fließorientierung auf die Veränderung der Bruchfestigkeit eines linearen harten polymeren Festkörpermodells (für den einfachen Fall einer uniaxialen Orientierung) berechnet.

Die Ergebnisse lassen eine Zunahme der Festigkeit in der Orientierungsrichtung und eine Abnahme derselben senkrecht zur Orientierungsrichtung erkennen. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Kitani, S. (Japan Atomic Energy Res. Inst., Tokai-mura, Ibaraki-ken, Japan). **Die Bestimmung der Teilchengröße durch Tyndallspektren höherer Ordnung (Θ_1-Methode).** (J. Colloid Sci. **15**, 287–293, 1960.)

Es ist bekannt, daß die Teilchengröße aus den Lichtstreuungsmessungen bestimmt werden kann. Wenn ein Lichtstreuungsmedium Tyndallspektren höherer Ordnung zeigt, dann läßt sich der Teilchenradius r aus dem Winkel, wo sich ein rotes Band erstmals zeigt (Θ_1), auswerten. Die Gleichung, die Θ und r in Beziehung bringt, lautet

$$\log (\Theta_1/10) + n \log (10\, r) = c\,,$$

wobei n und c experimentelle Konstanten sind. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß für das Brechungsindexintervall von 1,33–1,55 der Wert für beide Konstanten gleich 1,43 ist. Ziemlich gute Übereinstimmung wurde mit Aerosolen der Stearinsäure, des Glycerins und des Dioctyl-, Dibutyl- und Tricresyl-Phthalats erhalten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Kudrna, V., H. Steidl u. *J. Vlček* (Inst. f. Chem.-Ing.-Wesen, T. H. f. Chem., Praha, ČSR). **Beitrag zur Kenntnis des Rührens. 8. Mitt.: Isothermische, diskontinuierliche Auflösung einer polydispersen festen, aufgewirbelten Phase in einer Flüssigkeit ohne Kornzerfall, Zeitgesetze für treibende Kraft, Gewicht der festen Phase und Korngrößenverteilung.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. 25, 2469–2476, 1960.)

Es wird gezeigt, wie die auf Grund einer früheren Veröffentlichung (*H. Steidl:* Coll. Czechslov. chem. Commun. **24**, 1757, 1959) zu gewinnenden Gleichungen (Beziehung zwischen dem momentanen Wert der treibenden Kraft und ihrem Zeitintegral) sich vorteilhaft zum Zwecke numerischer Integration umformen lassen. Diese liefert dann die für die Praxis benötigten expliziten Zeitgesetze, nämlich die Beziehungen zwischen der Dauer des Vorganges und einigen in technischer Hinsicht bedeutsamen Größen, nämlich der treibenden Kraft (bzw. der Konzentration der Lösung), dem Gewicht der festen Phase sowie der Korngrößenverteilung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tobolsky, A. V. und *K. Murakami* (Frick Chem. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Die Beziehung zwischen der maximalen Relaxationszeit und der Kettenlänge.** (J. Colloid Sci. **15**, 282–283, 1960.)

Eine Gleichung wurde aufgestellt, die die maximale Relaxationszeit als Funktion der Glasübergangstemperatur und der Länge der makromolekularen Substanz in Beziehung stellt. Mit Hilfe dieser Gleichung kann das ungefähre Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht einer makromolekularen Substanz aus einer einzigen Bestimmung der maximalen Relaxationszeit und der Glasübergangstemperatur in einfacher Weise berechnet werden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

c) *Anorganische Chemie*

Callahan, J. L., R. H. Petrucci und *C. A. Brown* (Sohio Res. Lab., Cleveland, O., USA). **Das hydrothermale Wachstum der Molybdänoxid-Nadeln an einem MoO_3—SiO_2-Substrat.** (J. Colloid Sci. **15**, 418–426, 1960.)

Der Einfluß des Wasserdampfdruckes, der Temperatur, der Konzentration des MoO_3, der Grenzflächengröße des SiO_2, der Oxydationsstufe des Molybdäns und des Zusatzes anderer Metalloxide auf die hydrothermale Bildung der MoO_3-Nadeln aus einem MoO_3—SiO_2-Substrat wurden untersucht. Weiter wurde die Diffusion des MoO_3 über die SiO_2-Filme experimentell verfolgt. Um die beiden Effekte (d. h. die Nadelbildung und die Diffusion) zu erklären, wurde eine Hypothese aufgestellt, nach der eine instabile Verbindung ähnlich der Siliciummolybdänsäure an der Oberfläche gebildet wird, die dann leicht unter MoO_3—Nadelbildung zersetzt wird.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Daneš, V. u. *J. Nováková* (Inst. f. physikal.) Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha. ČSR). **Über die Bildung von Sorbenten und Katalysatoren. 5. Mitt.: Änderungen der Oberflächengröße und -struktur des Nickeloxalats und seiner Zersetzungsprodukte während der Zersetzung in verschiedenen Gasen und in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen des Ausgangsstoffes.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. **25**, 2477—2484, 1960.)

Durch Adsorption von Argon wurden Struktur und Größe der Oberfläche des bei thermischer Zersetzung von Nickeloxalat entstehenden Reaktionsproduktes untersucht, und zwar in Ab-

hängigkeit vom Zersetzungsgrad bei der Zersetzung im Wasserstoff-, Kohlendioxid- und Sauerstoff-Strom, wie auch in Abhängigkeit von der Darstellungsart des Ausgangsstoffes. Es zeigte sich, daß die genannten Faktoren nicht grundsätzlich die Form der Kurve ändern, die die Oberflächengröße in Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad wiedergibt, doch beeinflussen sie Lage und Höhe des Maximums. Letzteres ist vielleicht durch die Auswirkungen auf die Sinterfähigkeit des entstehenden Produktes oder seiner chemischen Verschiedenheit bedingt oder durch Beeinflussung des Zersetzungsmechanismus. Die Funktionen geben auch Auskunft über Charakter und Veränderungen der Zersetzung. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Daneš, V. u. *J. Nováková* (Inst. f. physikal. Chem., Tschechoslow. Akad. d. Wiss., Praha, ČSR.). **Über die Bildung von Sorbenten und Katalysatoren. 6. Mitt.: Änderungen von Oberflächengröße und -struktur des Magnesiumoxalats und des aus ihm während der Zersetzung entstehenden Oxids.** (Coll. Czechslov. Chem. Commun. **25**, 2485 bis 2491, 1960.)

In Abhängigkeit vom Zersetzungsgrad im Vakuum und im CO_2-Strom wurden Oberflächengröße und -struktur des bei thermischer Zersetzung von wasserfreiem Magnesiumoxalat entstehenden Reaktionsproduktes durch Adsorption von Argon untersucht. Aus den Desorptionszweigen der Adsorptionsisothermen wurde die Porengröße teilweise zersetzter Proben ermittelt. Man fand, daß die für die Zersetzung von Magnesiumoxalat im Vakuum erhaltene Kurve für die Beziehung Oberfläche/Zersetzungsgrad ihrer Form nach von den Kurven der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Zersetzung von Nickeloxalat völlig verschieden ist. Der monoton ansteigende Verlauf läßt sich einerseits durch einen unterschiedlichen Zersetzungsmechanismus, andererseits durch die sehr geringe Sinterfähigkeit des festen Produktes MgO deuten. Letztere erscheint auch wegen des stetigen Anstieges der Porosität des Produktes bei zunehmendem Zersetzungsgrad plausibel.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Booth, C. (Shell Chem. Co., Div. of Shell Oil Co., Synthetic Rubber Div., Torrance, Cal., USA.). **Fraktionierung von Polymeren. Vergleich zwischen sukzessiver Fällungsfraktionierung und Fällungschromatographie.** (J. Polymer Sci. **45**, 443–450, 1960.)

Die Fraktionierung durch schrittweise Fällung wurde nach der statistischen Methode analysiert. Die sich daraus ergebende Molekulargewichtsverteilung wird mit derjenigen verglichen, die sich aus Fällungschromatographie-Daten unter Benützung der gewöhnlichen Analyse ergibt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Verteilungen ist gut. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Brown, H. C. (Dept. of Chem. and Dept. of Chem. Engineering, Univ. of Florida, Gainesville, Fla., USA). **Temperaturbeständige Polymere durch Kondensationspolymerisation von Perfluoralkylamidinen.** (J. Polymer Sci. **44**, 9–12, 1960.)

Durch Kondensationspolymerisation von Perfluoralkyldiamidinen und cyclischen Perfluoralkylimidinen entstehen Ammoniak und unschmelzbare Polymere, die beim Erhitzen auf 350° (unter Luft) beständig sind und durch starke Oxydationsmittel nicht angegriffen werden.

Die Copolymerisationsprodukte von Perfluoralkylimidinen mit Perfluoralkylmonoamidinen sind ebenfalls thermisch stabil. Es wird angenommen, daß die Struktureinheit dieser polymeren Systeme aus *s*-Triazinringen besteht, die durch Perfluoralkylketten verknüpft sind.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Fukui, K. u. *T. Yamabe* (Fac. of Engng., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Theorie der Gelbildung mit trifunktionellen Haftstellen zwischen den Einheiten.** (J. Polymer Sci. **45**, 305—312, 1960.)

Beschreibung einer Theorie über die Verteilung der Molekelgrößen und den Gelpunkt bei der Polymerisation durch sukzessive Bildung von trifunktionellen Haftstellen zwischen den Einheiten. Dieser Polymerisations-Typus kann zu dreidimensionalen Netzwerken führen, die Isocyanur- und s-Triazin-Ringe aus Polyisocyanat- bzw. Polynitril-Verbindungen enthalten. Für den Gelpunkt wird $\alpha_{krit} = 1/2$ $(f - 1)$ gefunden, während bei der Polymerisation über bifunktionelle Haftstellen von *Flory* und *Stockmayer* angegeben wird: $\alpha_{krit} = 1/(f - 1)$, wo α_{krit} den Bruchteil der umgesetzten Gruppen beim Gelpunkt und f die Zahl der funktionellen Gruppen einer Monomereinheit bedeuten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Goodman, I. u. *B. F. Nesbitt* (Res. Dept., Imperial Chem. Industr. Ltd., Fibres Div., Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Strukturen und reversible Polymerisation von cyclischen Oligomeren aus Polyäthylenterephthalat.** (Polymer **1**, 384–386, 1960.)

Die durch Lösungsmittelextraktion abtrennbare niedrigmolekulare Komponente des Polyäthylenterephthalats wurde in 4 eindeutige Verbindungen aufgelöst, deren Strukturen ermittelt wurden. Drei dieser Komponenten sind makrocyclische Oligoäthylenterephthalate, die, wie sich zeigen ließ, bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht mit dem linearen Hochpolymer stehen, und deren Anteil etwa 1,5% des Gewichtes des Polymers ausmacht. Die 4. Komponente, deren cyclische Struktur eine 3-Oxapentamethylendioxydeinheit enthält und die weniger als 0,1% des Gewichtes des Polymers ausmacht, ließ sich in ein neues Äthylenterephthalat-Copolymer von regelmäßiger Struktur umwandeln. Mögliche Mechanismen für Bildung und Umwandlung der Verbindungen werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harrold, S. P. (Thos. Hedley & Co., Ltd., Newcastle upon Tyne, England). **Die Reinigung des Natriumdodecylsulfats.** (J. Colloid Sci. **15**, 280–282, 1960.)

Natriumdodecylsulfat (SDS) wurde durch Kondensation von sehr reinem Laurylalkohol mit Chlorsulfonsäure in Äther hergestellt. Zur Reinigung wurde eine 10%ige SDS-Lösung in 50%igem Alkohol ungefähr 18 Stunden mit 60/80-Petroläther extrahiert. Die extrahierte Lösung wurde dann so schnell wie möglich in einem Trockeneis-Alkohol-Gemisch abgekühlt, SDS filtriert und schließlich an der Luft getrocknet. Das so gereinigte SDS zeigte kein Minimum in der Grenzflächenspannung/Konzentration-Kurve.
E. Matijević (Potdsam, N. Y., USA)

Tabata, Y., E. Oda u. *H. Sobue* (Dept. of Appl. Chem., Fac. of Engng., Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan). **Durch ionisierende Strahlung ausgelöste Polymerisation von Methacrylnitril.** (J. Polymer Sci. **45**, 469–473, 1960.)

Die durch ionisierende Strahlung induzierte Polymerisation von Acrylnitril wurde in Substanz im Temperaturbereich von 40° bis —196° untersucht. Dabei zeigte es sich, daß bei der Polymerisation unter gleichen Bedingungen in verschiedenen Temperaturbereichen unterschiedliche Polymerisationsmechanismen auftreten können. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß bei der Polymerisation im festen Zustand ein Ionenmechanismus vorliegt, in der Flüssigkeit dagegen ein Radikalmechanismus. Es wurde gefunden, daß die scheinbare Aktivierungsenergie der Polymerisation in Substanz bei Anregung mit energiereicher Strahlung im Temperaturbereich von 40° bis —10° 6,3 kcal und im Bereich von —40° bis —196° ca. 0,3 kcal beträgt. Der Einfluß von Zusätzen auf die Polymerisation wurde in beiden Temperaturbereichen verfolgt. Die Viskosität des Polymers wurde in Acetonlösung bei 25° gemessen, auch die Infrarotspektren der Polymeren wurden aufgenommen. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, daß eine stereospezifische ionische Polymerisation auch im festen Zustand des Monomers durch ionisierende Strahlung zu erwarten ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Watt, W. R. (Res. and Development Div., American Viscose Co., Marcus Hook, Pa., USA). **Ziegler-Polymerisation von 4-Methyl-1-penten.** (J. Polymer Sci. **45**, 509–518, 1960.)

4-Methyl-1-penten wurde bei 40° in n-Heptan unter Verwendung von aus $TiCl_4$ und Triäthyl- oder Triisobutyl-Aluminium dargestellten Katalysatoren polymerisiert. Die Ausbeute an Polymer nach 4 Stunden wurde als Maß für die Aktivität des Katalysators benützt, während die Löslichkeit des Polymers in siedendem Heptan das Maß für die Stereospezifität bildete. Aktivität und Stereospezifität werden stark durch das Verhältnis von Aluminiumalkyl zu $TiCl_4$ im Katalysator beeinflußt. Am größten war die Ausbeute bei Katalysatoren mit Al/Ti zwischen 1,2 und 2,0. Den höchsten Anteil an heptanunlöslichem Polymer erlebt man bei Al/Ti = 1. Die Stereospezifität wurde durch das Verhältnis Monomer/Katalysator in den untersuchten Bereichen nur wenig beeinflußt. Die aus Triäthylaluminium hergestellten Katalysatoren gaben etwas höhere Anteile an heptanunlöslichem Polymer als Triisobutyl-Aluminium.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wiley, R. H. u. *D. J. Parish* (Dept. of Chem., Coll. of Arts and Sci., Univ. of Louisville, Ky., USA). **Durch γ-Strahlung ausgelöste Homopolymerisation von Diäthylfumarat.** (J. Polymer Sci. **45**, 503–507, 1960.)

Die Homopolymerisation von Diäthylfumarat im Temperaturbereich von —56° bis 22° unter dem Einfluß von γ-Strahlen aus einer ^{60}Co-Quelle führte zu spröden, festen Polymeren, die in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, in Petroläther jedoch unlöslich sind. Diese Polymeren haben Intrinsic-Viskositätszahlen von 0,123 bis 0,178 in Benzol und ebullioskopisch in Toluol bestimmte Molekulargewichte von 7500 bis 9300. Die Viskositätskonstante K beträgt $2{,}97 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}21 \cdot 10^{-4}$ bei einem angenommenen Wert für die Konstante a von 0,7. Die Verhinderung der Polymerisation durch Diphenylamin und eine herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit bei niedriger Temperatur sprechen für einen Vorgang mit Radikalstart. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Green, C., J. L. Oncley u. *M. L. Karnovsky* (Dept. of biol. Chem.; Biophys. Lab., Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Lipoidzusammensetzung der Lipoproteine des normalen menschlichen Serums.** (J. Biol. Chem. **235**, 2884–2888, 1960.)

Die Lipoidkörper der α-Lipoproteine mit Dichten von 1,09 bis 1,14, der β-Lipoproteine mit einer Dichte von 1,03 und der β-Lipoproteine mit Dichten von 0,96 bis 1,0 wurden analysiert, besonders hinsichtlich ihrer Fettsäuren. Fettsäuren mit bis zu 6 Doppelbindungen wurden in sämtlichen 3 Lipoproteingruppen aufgefunden. Diese ließen sich gegen Oxydation während der Isolierung der Lipoproteine durch Äthylendiamintetraessigsäure schützen. Die Anteile an Triglycerid, Phosphatid und Styrol-Estern in den Lipoiden aus den Lipoproteinen wurden bestimmt, und in einigen Fällen wurde die Natur der Fettsäuren in diesen Subfraktionen hinsichtlich ihres ungesättigten Zustandes untersucht. In geringem Umfange wurden die auf chemischem Wege erhaltenen Daten mit denen der Gaschromatographie verglichen, wobei sich ziemlich gute Übereinstimmung ergab.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kreutz, W. u. *W. Menke* (Botan. Inst. d. Univ. Köln). **Strukturuntersuchungen an Plastiden. 2. Mitt.: Röntgenographische Untersuchungen wasserfreier, isolierter Chloroplasten.** (Z. Naturforschg. **15 b**, 483–487, 1960.)

Man fand weitgehende Übereinstimmung der Streukurven von gefriergetrockneten, lipoidartigen und von extrahierten, lipoidfreien Chloroplasten von Antirrhinum majus im Kleinwinkelbereich bis zu etwa 50 Å herunter. Es ergab sich daraus für lipoidhaltige und für lipoidfreie Chloroplasten eine Lamellendichte von 48 $\pm$ 2 Å. Aus dem Intensitätsvergleich der Streukurven von lipoidhaltigen und lipoidfreien Chloroplasten ließ sich folgern, daß Proteidlamellen und Lipoide in den gefriergetrockneten Chloroplastenpräparaten so verteilt sind, daß sie als getrennte Phasen unabhängig voneinander streuen. Angetrocknete Schichten aus isolierten Chloroplasten geben eine Reihe von Interferenzen zwischen etwa 150 und 1,5 Å. Sämtliche Kleinwinkelinterferenzen werden von sekundär auskristallisierten Komponenten des Lipoidgemisches gegeben. wie durch Aufnahme der extrahierten Lipoide nachgewiesen werden konnte. Die in vivo in den Chloroplasten vorliegende Anordnung der Proteidlamellen und Lipoide ist so labil, daß schon bei Wasserentzug Entmischungen eintreten. Durch elektronenmikroskopische und polarisationsoptische Befunde, wie auch durch Größenmessungen an lipoidhaltigen und lipoidfreien Chloroplasten erfahren diese Ergebnisse eine starke Stütze. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lange, R. u. *A. Pihl* (Norsk Hydro's Inst. for Cancer Res., The Norwegian Radium Hosp., Oslo, Norwegen). **Der Mechanismus der Inaktivierung von SH-Enzymen durch Röntgenstrahlen.** (Acta chem. Scand. **13**, 2126, 1959.)

Die Inaktivierung von Glycerinaldehyddehydrogenase und Hefe-Alkoholdehydrogenase in verdünnter Lösung durch Röntgenstrahlen wurde mit dem gleichzeitig eintretenden Verschwinden von titrierbaren SH-Gruppen verglichen. Im Falle von Glycerinaldehyddehydrogenase zeigte es sich, daß die strahlenbedingte Inaktivierung des Enzyms ausschließlich (Enzymaktivierung und Verschwinden der SH-Gruppen erweisen sich als lineare Funktion der Strahlendosis) durch die radiochemische Inaktivierung der (hier von 3) SH-Gruppen bedingt ist, bei Hefe-Alkoholdehydrogenase jedoch nur zu 60 bis 80%. In beiden Enzymen verschwinden die SH-Gruppen nur mit im Vergleich zu den niedrigmolekularen Thiolen geringer Ionenausbeute. Hieraus folgt, daß die Enzym-SH-Gruppen durch den Rest der Molekeln abgeschirmt werden und somit der Hauptanteil der Strahlenenergie für die Reaktionen verbraucht wird, die nicht zu ihrer Zerstörung führen. Die dadurch ausgelösten Veränderungen der Enzym-Molekeln sind anscheinend nur von geringem Einfluß auf die enzymatische Aktivität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scheiffarth, F., H. Götz u. *A. Dutschke* (—). **Vergleichende Untersuchungen über die antigene Wirksamkeit verschiedener gereinigter Serumprotein-Fraktionen. 1. Mitt.: Humanalbumin, sowie γ-Globulin vom Rind als Antigene. Zum Antikörpernachweis Ouchterlony-Technik und Immunoelektrophorese nach Grabar und Williams.** (Z. Naturforschg. **15 b**, 517–525, 1960.)

Der Antikörper-produzierende Effekt von Albumin und γ-Globulin wurde in tierexperimentellen Untersuchungen geprüft. Bei gleicher Versuchsanordnung und gleichem Sensibilisierungsmodus ergab sich ein zeitlicher und quantitativer Unterschied der Antikörperproduktion. Bei den Untersuchungen fanden die Geltechniken (*Ouchterlony*-Technik und Immunoelektrophorese nach *Grabar* u. *Williams*) und Papierelektrophorese Anwendung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wacker, A., S. Kirschfeld u. *L. Träger*. **Über den Einbau purin-analoger Verbindungen in die Bakterien-Nucleinsäuren.** (J. Mol. Biol. **2**, 241–242, 1960.)

2-Aminopurin wird durch E. coli B in Adenin und Guanin übergeführt. Beide Metaboliten werden für die Nucleinsäuresynthese benötigt, während nur eine kleine Menge von unverändertem 2-Aminopurin in Desoxyribonucleinsäure und Ribonucleinsäure eingebaut wird. Adenin oder Guanin vermindern die Aufnahme des 2-Aminopurins. E. coli B führt Purin in Adenin und Guanin über. In den Bakteriennucleinsäuren konnte unverändertes Purin nicht entdeckt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Charles, G. E. und *S. G. Mason* (Pulp and Paper Res. Inst., Montreal, Canada). **Der Mechanismus der partiellen Coacervation der Flüssigkeitstropfen an der Grenzfläche flüssig/flüssig.** (J. Colloid Sci. **15**, 105–122, 1960.)

Der Mechanismus der sekundären Tropfenbildung während der Coacervation der Flüssigkeitstropfen wurde untersucht. Zwei unmischbare Flüssigkeiten wurden in eine optische Küvette eingesetzt, und in der oberen Schicht wurde mittels einer Mikrobürette ein Tropfen der schwereren (unteren) Flüssigkeit gebildet. Nachdem sich der Tropfen vom Bürettenende abgetrennt hatte, wurde die nachfolgende Coacervation durch Hochgeschwindigkeitskinematographie verfolgt. Es konnte festgestellt werden, daß nach Coacervation des großen Tropfens ein kleinerer Tropfen entstand, der wieder coacervierte und einen noch kleineren Tropfen bildete, usw. Das Durchmesserverhältnis der sekundären zu den primären Tropfen ist von dem Viskositätsverhältnis der beiden Flüssigkeiten abhängig, wobei sich ein Maximum bei $\eta_1/\eta_2 = 1$ zeigt. Wird dieses Verhältnis kleiner als 0,02 oder größer als 11, so bilden sich keine sekundären Tropfen. Kleine Zusätze von nichtionogenen grenzflächenaktiven Substanzen übten keinen Einfluß aus. Größere Zusätze, sowie die Anwendung eines elektrostatischen Feldes verhinderten die Bildung der sekundären Tropfen. Eine große Anzahl von Flüssigkeitspaaren wurde untersucht, und die experimentellen Resultate werden angegeben. Diese werden im Lichte der *Rayleigh*schen Theorie der unbeständigen flüssigen Fäden diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Gaines, G. L. jr. (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y., USA). **Einige Betrachtungen über die monomolekularen Schichten der mit Kohlenstoff-14 markierten Stearinsäure.** (J. Colloid Sci. **15**, 321–329, 1960.)

Filme von Stearinsäure, die ^{14}C enthielten, wurden auf verschiedene feste Oberflächen (Kupfer, Aluminium, Platin, Chrom, Glas und Feldspat) aufgetragen. Zwei Methoden wurden dabei verwendet, und zwar wurde entweder der Film auf Wasser gebildet und dann auf die feste Oberfläche übertragen oder aus Lösungen der Stearinsäure in *n*-Hexadecan oder Nitromethan an der festen Oberfläche adsorbiert. Die Konzentration des Filmes wurde mittels eines *Geiger-Müller*-Zählers bestimmt. Bei höheren Drucken ($\pi > 17$ dyn/cm) zeigten die Stearinsäurefilme, die vom Wasser übertragen wurden, keine Änderung in der Konzentration, während bei niedrigeren Drucken eine Verminderung der Konzentration nach der Übertragung beobachtet wurde. Dieser Effekt wird auf die diskontinuierliche Struktur der Filme bei niedrigeren Drucken zurückgeführt. An Kupfer- und Aluminiumoberflächen wurden auch multimolekulare Schichten beobachtet, die wahrscheinlich durch die Seifenbildung verursacht werden. An inerten Oberflächen (Platin, Chrom, Feldspat) wurden Filme gebildet, die nur einen Bruchteil der dichtgepackten Filme darstellen. Die Bedeutung dieser Resultate bezüglich der *Wilhelmi*-Methode für die Oberflächendruckmessungen wird diskutiert. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y., USA)

Gaines, jr., *G. L.* (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Übergang von Stearinsäure-Molekülen in monomolekulare Schichten.** (Nature **186**, 384–385, 1960).

Der gegenseitige Übergang zwischen den Molekeln von Stearinsäure aus zwei verschiedenen, auf 1 mm voneinander entfernten Glimmerplättchen niedergeschlagenen monomolekularen Filmen, sowie analog von zwei Bariumstearat-Filmen (Herstellung durch Ausbreiten von Stearinsäure auf einer an $BaCl_2$ 10^{-4}-mol. und an $KHCO_3$

10^{-3}-mol. wäßrigen Lösung, die mit KOH auf $p_H = 9$ eingestellt wird) auf Glimmerplättchen wurde durch radioaktive Markierung (^{14}C) jeweils der einen Schicht bei 25 ± 2° verfolgt. Bei normalem Luftdruck war bei den Stearinsäurefilmen selbst nach einer Stunde keinerlei Übergang der Molekeln festzustellen, doch betrug dieser bei 50 μ Torr bereits nach 5 Minuten etwa 1/3. Bei den Bariumstearat-Filmen war der Übergang wesentlich geringer. Keine Unterschiede im Verhalten der Stearinsäure- und Bariumstearatfilme waren zu beobachten, wenn auf ein filmüberzogenes ein reines Glimmerplättchen gelegt wurde. Übergang (oder eventuell Austausch) trat ebenfalls ein, wenn die zwei Gegenfilme von Stearinsäure auf Glimmerplättchen in direkten Kontakt gebracht wurden. Diese Beobachtungen machen eine Beteiligung der Gasphase bei den Übergangsexperimenten von *Rideal* u. *Tadayon* (Proc. Roy. Soc. **A 225**, 346, 1954) wahrscheinlich. Das unterschiedliche Verhalten der Stearinsäure- und Bariumstearatfilme bei Vorliegen eines Zwischenraumes zwischen den Gegenfilmen wird auf den verschiedenen Energiebedarf zur Überwindung der Wechselwirkung zwischen den Ketten in den Schichten zurückgeführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Robbins, M. L. und *V. K. LaMer* (Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Der Effekt des Ausbreitungslösungsmittels auf die Eigenschaften der monomolekularen Schichten.** (J. Colloid Sci. **15**, 123–154, 1960.)

Die Effekte von Benzol und Hexan als Lösungsmittel auf die Bildung monomolekularer Filme von Octadecylalkohol und Stearinsäure wurden untersucht. Wenn die Ausbreitungslösung verdünnt wird, zeigen die „Grenzflächendruck/Oberfläche je Molekül" (π — A)-Kurven eine Ausdehnung der Oberfläche (A) für $\pi = 1$ dyn/cm. Die Ausdehnung ist größer mit Hexan als mit Benzol und größer für Stearinsäure als für Octadecylalkohol im Benzol. Die Versuche wurden auf verschiedene Weisen durchgeführt. Entweder wurden der Molenbruch des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes geändert, oder Benzol wurde der Dampfphase, der monomolekularen Schicht oder der Lösung unter dem Filme zugegeben. Auch wurde eine Ausdehnung der Filme mit steigendem Alter festgestellt. Die Alterungseffekte waren ausgeprägter mit Octadecylalkohol als mit Stearinsäure. Diese Effekte werden durch die Änderung in der Struktur der monomolekularen Filme sowie durch die Verunreinigungen erklärt. Im allgemeinen waren die Ausbreitungen, die durch Alterung und Lösungsmittel verursacht wurden, größer bei niedrigeren Grenzflächendrucken. Ein Modell, das auf die relativen Geschwindigkeiten der Lösungsmittelverdampfung und der Diffusion in die darunterliegende Phase während des Ausbreitungsprozesses begründet ist, wird vorgeschlagen. Die Arbeit zeigt in anschaulicher Weise, daß auch sehr leicht verdampfbare Lösungsmittel die Eigenschaften der monomolekularen Schichten beeinflussen können. Die Effekte können spezifisch sein, hängen aber auch von der Menge des Lösungsmittels je Molekül des Filmstoffes ab. Anscheinend werden diese Effekte durch Einschluß des Lösungsmittels in den Film verursacht.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Tschoegl, N. W. und *A. E. Alexander* (Univ. of Sydney, New South Wales, Australien). **Grenzflächenchemie des Maisgluteins. I. Grenzflächendruckmessungen.** (J. Colloid Sci. **15**, 155–167, 1960.)

Die „Grenzflächendruck/Oberfläche" (π — A)-Kurven der Maisgluteinfilme für die Grenzfläche Luft/Wasser und Öl/Wasser wurden im p_H-Bereich von 1–13 und bei konstanter Ionenstärke 0,02 und 0,1 bestimmt. Das Maisglutein wurde in 0,1 molarer Lösung des Chlorwasserstoffs in wasserfreiem Chloräthylalkohol gelöst. Es wurde festgestellt, daß Gluteinfilme stabiler und mehr zusammendrückbar als die Filme anderer Proteine sind. Bei einer Oberfläche von 0,2 m^2/mg war der Grenzflächendruck gleich 32 dyn/cm an der Grenzfläche Luft/Wasser und 36 dyn/cm an der Grenzfläche Öl/Wasser. Die entsprechenden extrapolierten Oberflächen der dichten Packung wurden zu 1,33 m^2/mg und 1,54 m^2/mg berechnet. Die minimale Kompressibilität war für alle π—A-Isothermen zwischen $p_H = 1$ und 12 gleich, und zwar 1,1 m^2/mg. Bei $p_H = 13$ sieht die π—A-Isotherme ganz anders aus, was durch die reduzierte Kohäsion in dem Film erklärt wird. Die außerordentlich starke Kohäsion in Gluteinfilmen ist sehr wahrscheinlich durch die Wasserstoffbindung der zahlreichen Glutamin-Seitenketten verursacht, während die großen Flächen der dicht gepackten Filme minimaler Kompressibilität vom hohen Prolingehalt herrühren.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Tschoegl, N. W. imd *A. E. Alexander* (Univ. of Sydney, New South Wales, Australien). **Grenzflächenchemie des Maisgluteins. 2. Mitt.: Die Messungen der Grenzflächenviskoelastizität.** (J. Colloid Sci. **15**, 168–182, 1960.)

Die Grenzflächenviskoelastizität der Gluteinfilme an der Öl-Wasser-Grenzfläche in Abhängigkeit von p_H-Wert und der Ionenstärke wurde mittels eines Nadeloberflächentorsionspendels bestimmt. Einige Experimente wurden auch an der Grenzfläche zwischen dem Öl und 10%-Natriumsalicylat- bzw. 24%-Harnstofflösung durchgeführt. Die größte Viskoelastizität wurde bei $p_H \sim 7{,}5$ beobachtet. Dieser p_H-Wert kann als der isoelektrische Punkt des Gluteins, das aus dem Chloräthylalkohol hergestellt wurde, angesehen werden. Die Erniedrigung der Viskoelastizität ist deutlicher bei niedrigeren p_H-Werten. Die Viskoelastizität bei gleicher Oberfläche und gleichem p_H-Wert nimmt mit zunehmender Ionenstärke ab. Es wurde auch festgestellt, daß die Elastizität bei 1 m^2/mg merklich wird. Dieser Wert entspricht der Oberfläche der geringsten Kompressibilität, die an den π/A-Isothermen gefunden wurden. Die Viskoelastizität nimmt nach der Filmbildung spontan mit der Zeit zu, wobei die Grenzflächenspannung unverändert bleibt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Charles, G. E. und *S. G. Mason* (McGill Univ., Montreal, Canada). **Die Koaleszenz von Flüssigkeitstropfen an flachen Grenzflächen zweier Flüssigkeiten.** (J. Colloid Sci. **15**, 236–267, 1960.)

Es ist bekannt, daß ein Tropfen einer Flüssigkeit (Phase 1), welcher langsam durch eine andere leichtere, nicht-mischbare Flüssigkeit (Phase 2) auf die Grenzfläche der beiden Phasen fällt, eine Zeitlang an dieser Grenzfläche ruht, bevor er sich mit der darunterliegenden Flüssigkeit (Phase 1) vereinigt. Die Zeit des Verweilens an der Oberfläche,

τ, hängt von mehreren Faktoren ab. In dieser Arbeit wurden die Einflüsse der Temperatur, der Tropfengröße, der Diffusion, der Grenzflächenverunreinigungen und des elektrostatischen Feldes auf die Tropfenstabilität untersucht. Die Experimente wurden in einer aus Pyrexglas bestehenden Apparatur durchgeführt. Dieses Gerät sowie die Ausführung der Experimente werden eingehend beschrieben. Das Durchstoßen der Grenzfläche wurde durch die Hochgeschwindigkeitskinematographie verfolgt. Als Flüssigkeitspaare dienten ultrafiltriertes Wasser in Kombination mit gereinigtem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Heptan. Mit Wassertropfen an der Benzol/Wasser-Grenzfläche wurde festgestellt, daß das Verweilen an der Grenzfläche mit der Tropfengröße zunimmt. Der Temperatureffekt wurde mit Tetrachlorkohlenstoff-Tropfen an der Wasser/CCl_4- und mit Wassertropfen an der Benzol/Wasser-Grenzfläche untersucht. Die Verweilzeit nahm mit zunehmender Temperatur ab. Bei Zusatz anderer Substanzen, wie z. B. Äthylalkohol zu CCl_4, wird infolge einer Diffusion der fremden Flüssigkeit in die Grenzfläche der Tropfen eine merkliche Erniedrigung der Tropfenstabilität eintreten. Der elektrostatische Effekt führte zu demselben Ergebnis. Die Hochgeschwindigkeitskinematographie zeigte, daß beim Durchbrechen der Grenzschicht ein zentrales, rundes Loch oder ein elliptisches Seitenloch gebildet werden kann. Seltener zeigen sich 2 Löcher. Die Ausdehnung des Loches verlief sehr schnell. — Die experimentellen Daten werden mit Hilfe der Gleichungen berechnet, die für die Teilchendeformation, die Filmzerrung und die Filmbrechung im theoretischen Teil der Arbeit abgeleitet wurden. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y., USA)

Kawasaki, K. (Elektrotechnical Labor., Nagatacho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan). **Das Studium der Benetzbarkeit von polymeren Stoffen durch gleitende Wassertropfen.** (J. Colloid Sci. **15**, 402–407, 1960.)

Die Benetzbarkeit einiger polymerer Substanzen wurde durch das Gleiten von Wassertropfen an geneigten Polymerflächen bestimmt. Die kritische Bedingung für die Gleitung der Wassertropfen ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$M\, g \sin \alpha = L\, \sigma\, (\cos \Theta_r - \cos \Theta_a)\,,$$

wobei M die Masse und L die Breite des Wassertropfens ist. α der Gleitungswinkel, σ die Grenzflächenspannung des Wassers, Θ_r und Θ_a der Randwinkel am oberen und unteren Ende des gleitenden Tropfens. In Versuchen wurden mehrere Polymere verwendet, wie Paraffin, Trifluormonochloräthylen, Polytetrafluoräthylen, Polyäthylen, Polymethylmethacrylat, Phenolharz, Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat. Eine qualitative Übereinstimmung mit der Theorie wurde beobachtet. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y., USA)

Young, G. J. und *T. P. Bursh* (Alfred Univ., Alfred, N. Y., USA). **Eintauchkalorimetrische Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Wasser und Silicatoberflächen.** (J. Colloid Sci. **15**, 361–369, 1960.)

Die Immersionswärme verschiedener Siliciumdioxid-Präparate und des Quarzes wurde kalorimetrisch bestimmt. Es wurde festgestellt, daß diese Wärme von der Aktivierungstemperatur, bei welcher die Siliciumdioxidprobe behandelt wurde, sehr abhängig ist. Ein sehr ausgeprägtes Maximum der Immersionswärme zeigt sich bei Präparaten, die bei 400° aktiviert wurden. Bis ungefähr 180° und über 700° Aktivierungstemperatur bleibt die Immersionswärme unverändert. Dies wird durch die Entwässerung der Oberfläche des Siliciumdioxids erklärt. Unter 180° findet nur rein physikalische Entwässerung statt. Über 180° werden die Oberflächenhydroxylgruppen dehydratisiert, die im Wasser mit großer Geschwindigkeit erneut hydratisieren, wobei sich die hohe Immersionswärme entwickelt. Bei noch höheren Temperaturen ist der Hydratationsprozeß sehr langsam, so daß die Wärme klein und konstant bleibt. Die berechnete Hydratationswärme sowie die Polarität der Si—OH-Gruppen an der Oberfläche sind für verschiedene Siliciumdioxid-Präparate nicht gleich groß. Silicagel zeigte niedrigere Werte und Quarz höhere. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y., USA)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Kratohvil, J. P., M. Orhanović und *E. Matijević* (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y., USA). **Über die Koagulation der lyophoben Kolloide in Lösungsmittelgemischen. Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante.** (J. Physic. Chem. **64**, 1216–1220, 1960.)

Negative Silberbromidsole in statu nascendi wurden durch Kalium-, Barium- und Lanthannitrat in gemischten Lösungsmitteln koaguliert. Als Lösungsmittel dienten verschiedene Gemische von Wasser mit Methyl-, n-Propyl- und Isopropylalkohol. Die Resultate wurden mit den schon früher erhaltenen Daten für Wasser/Äthylalkohol-Lösungen verglichen. Die Dielektrizitätskonstanten (DK) waren von dem Mischverhältnis des Wassers zu Alkohol abhängig und variierten von 80 bis 29. Die Koagulationswerte für einzelne Ionen wurden in isodielektrischen Gemischen verschiedener Alkohole mit Wasser gleich gefunden. Die Koagulationskonzentrationen nahmen immer mit der Erniedrigung der DK und der Erhöhung der Konzentration des Stabilisationsiones (Br^-) ab. Die Resultate wurden im Hinblick auf die Koagulationstheorien diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Matijević, E., M. B. Abramson, K. F. Schulz und *M. Kerker* (Clarkson Coll., Potsdam, N. Y., USA). **Die Bestimmung der Hydrolyse von Metallionen durch Koagulation. 2. Mitt.: Thorium.** (J. Phys. Chem. **64**, 1157–1161, 1960.)

Die Koagulationseffekte der wässerigen Thoriumnitratlösungen an negativen Silberjodid-, Silberbromid- und Silberchlorid-Solen *in statu nascendi* bei verschiedenen p_H-Werten wurden ermittelt. Im p_H-Gebiete < 4 entspricht die Koagulationskonzentration den vierwertigen Gegenionen, während bei höheren p_H-Werten die Koagulationskonzentration zunimmt, bis ein konstanter Wert wieder erreicht wird. Dieser Wert ist für dreiwertige Gegenionen charakteristisch. Daraus wird geschlossen, daß die 1. Hydrolysenstufe in der Bildung der $ThOH^{3+}$ besteht. Im Gebiete der hohen p_H-Werte ($p_H > 8$) nimmt die Koagulationskonzentration wieder merklich ab, so daß die Existenz der sechswertigen $Th_2(OH)_2^{6+}$ angenommen wird. Thoriumsalzlösungen erzeugen eine Solumladung, die durch die hydrolysierten $ThOH^{3+}$ viel stärker als durch Th^{4+} hervorgerufen wird.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

c) Aerosole und Schäume

Hughes, W. H. (Western Precipitation Corp., Los Angeles, Cal., USA). **Thermalkraft der dispergierten Materialien bei hohen Knudsen-Zahlen in Abwesenheit von Temperaturgradienten.** (J. Colloid Sci. **15**, 307–312, 1960.)

Ein vereinfachtes Modell wurde aufgestellt, aus dem die Kraft kleiner Teilchen, die im Gasmedium in Abwesenheit von einem Temperaturgradienten dispergiert sind, ermittelt werden kann. Dieses Modell ist anwendbar für Systeme, die eine hohe *Knudsen*-Zahl besitzen (d. h. bei welchen die Größe der suspendierten Teilchen viel größer als der Durchschnittsweg der Gasmoleküle ist). Es wurde gefunden, daß die Kraft dem Druck und der Querschnittfläche proportional ist, daß aber die Geschwindigkeit der Teilchen von diesen Größen unabhängig sein muß.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Keith, C. H. und *J. C. Derrick* (Liggett and Myers Co., Durham, N. C., USA). **Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung und der Konzentration des Zigarettenrauches durch das „Conifuge".** (J. Colloid Sci. **15**, 340–356, 1960.)

Die Teilchengrößenverteilung und die Teilchenkonzentration des Zigarettenrauches wurde mittels eines Instrumentes, das „Conifuge" genannt wird, bestimmt. Die Wirkung des Instrumentes beruht auf einer zentrifugalen Sammlung der Aerosolteilchen, deren Durchmesser von 0,05 bis 10 μ ist. Das Instrument wird eingehend beschrieben und graphisch dargestellt. Es wurde mittels Paraffin, Dioctylphthalat- und Polystyrol-Latex-Aerosolen geeicht. Die Teilchenzählung wurde in einem Dunkelfeldultramikroskop durchgeführt. Der Zigarettenrauch zeigte eine ziemlich gut reproduzierbare Teilchengrößenverteilung für ähnliche Zigaretten mit dem häufigst auftretendem Durchmesser von $\sim$ 0,21 μ und einer Konzentration von $\sim 3 \times 10^9$ Teilchen/ccm. Die Teilchenzahl nahm mit der Zeit merklich ab. Diese Abnahme stand in qualitativer Übereinstimmung mit der *Smoluchowski*schen Gleichung für die Koagulationsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Tabaksäule und des Zigarettenfilters auf die Teilchenkonzentration wurde auch untersucht. Es wurde gefunden, daß die größeren Rauchteilchen durch die beiden abgehalten werden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Langer, G. und *A. Lieberman* (Armour Res. Foundation of Illinois Inst. of Technol., Chicago, Ill., USA). **Das anomale Verhalten der Aerosole, die durch Zerstäubung von monodispersem Polystyrol-Latex hergestellt werden.** (J. Colloid Sci. **15**, 357–360, 1960.)

Monodisperse, verdünnte wäßrige Suspensionen von Latex wurden zerstäubt und dann mittels trockener Luft entwässert. Das auf diese Weise hergestellte Aerosol wurde daraufhin gefällt und die Teilchengrößenverteilung bestimmt. Dabei wurde gefunden, daß das Aerosol ziemlich stark polydispers war. Dies wird durch die Anwesenheit von Wassertropfen erklärt, die auch bei nur 4% relativer Feuchtigkeit nicht verdampfen. Die Polydispersität wurde auch durch die Wasserbindung an Latexteilchen hervorgerufen. Es wird angenommen, daß Wasser durch den Stabilisator, welcher eine seifenartige Substanz ist, am Latex gebunden wird.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

d) Assoziationskolloide

Blei, I. (Lever Brothers Co., Edgewater, N. J.). **Die Solubilisationseigenschaften des Protein-Detergens-Komplexes.** (J. Colloid Sci. **15**, 370–380, 1960.)

Die Solubilisationseffekte der Protein/Detergens-Komplexe auf Farbstoffe wurden untersucht. Als Protein diente das Rinderserumalbumin (BSA), und als Detergentien wurden Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylsulfat gebraucht. Das p-Aminoazobenzol (PAB) wurde als solubilisierender Farbstoff für quantitative Studien gewählt. Es wurde gezeigt, daß PAB in Detergenslösungen unter der kritischen Konzentration der Micellbildung nicht solubilisiert ist, während es bei Zusatz von BSA in Lösung geht. Die Solubilisation ist p_H-abhängig und nimmt bei höheren p_H-Werten ab. Ein Zusatz von Neutralelektrolyten erhöht die Menge des solubilisierten Farbstoffs, was durch den Einfluß der Elektrolyte auf die Zunahme in der BSA-Detergens-Komplexbindung erklärt wird. Die Solubilisation der Farbstoffe durch die Komplexe findet nur dann statt, wenn eine kritische Konzentration des Detergens erreicht wird. Diese entspricht beim Natriumdodecylsulfat 35–40 Mole Detergens/Mol Protein. Bei diesem Konzentrationsverhältnis wird das Protein vollkommen denaturiert. Die notwendige kritische Konzentration des Detergens, die mit einer bestimmten Menge von BSA gebunden wird, um den Farbstoff zu solubilisieren, nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Die Experimente zeigen, daß Protein/Detergens-Komplexe Aggregate sind, die sich ähnlich wie die Micellen des reinen Detergens verhalten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Burcik, E. J. und *R. C. Newman* (The Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Die Dämpfung von Vibrationsbewegungen durch Seifenfilme.** (J. Colloid Sci. **15**, 383–385, 1960.)

Eine neue Methode für das Studium der Flüssigkeitsfilme wird beschrieben. Diese besteht in der Messung der Dämpfungseffekte der Filme auf die Vibrationen einer zylindrischen Spiralfeder. Der Durchmesser der Feder ist $\sim$ 1 cm und die Länge 1,5 cm. Die Feder wird in die Lösung der grenzflächenaktiven Substanz eingetaucht, herausgenommen und dann sobald wie möglich ein Gewicht an das untere Ende der Feder gehängt. Die Vibrationsbewegung wurde photographisch verfolgt. Plastische und nicht plastische Filme wurden untersucht. Es wurde festgestellt, daß bei den letzteren der Dämpfungseffekt von der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanz in der Eintauchlösung stark abhängig ist. Die Versuche wurden mit Natriumlaurat durchgeführt, und die Effekte werden durch dynamische Grenzflächenspannungsänderungen erklärt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Nakagawa, T., K. Kuriyama und *H. Inoue* (Shionogi & Co., Ltd., Amagasaki, Japan). **Micellengewicht der nichtionogenen grenzflächenaktiven Substanzen in Anwesenheit von n-Decan und n-Decylalkohol.** (J. Colloid Sci. **15**, 268–277, 1960.)

Zwei Methoxy-polyoxyäthylen-decyläther-Verbindungen (MPD) $[C_{10}H_{21}(O—CH_2—CH_2)_pOCH_3$, wobei p = 8 oder 11] wurden hergestellt. Die Lichtstreuung der Lösungen dieser Verbindungen in Abwesenheit von verschiedenen Mengen von

n-Decan und n-Decylalkohol wurde gemessen und die reduzierten Intensitäten nach der *Debye*schen Methode analysiert. In allen Fällen nahm das Micellengewicht von MPD mit zunehmenden Mengen an n-Decan und n-Decylalkohol zu, bis eine Sättigungsgrenze erreicht wurde. Es wurde daraus geschlossen, daß die Solubilisation einen Umbau der Micellen verursache.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Saito, S. (Momotani-Juntenkan Ltd., Ichioka 5, Minatoku, Osaka, Japan). **Die Bindung der grenzflächenaktiven Substanzen durch makromolekulare Verbindungen.** (J. Colloid Sci. **15**, 283–286, 1960.)

Es wurde schon früher festgestellt, daß einige ionogene grenzflächenaktive Substanzen mit nichtionogenen makromolekularen Stoffen wasserlösliche Adsorptionskomplexe bilden. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß das Polyvinylpyrrolidon (PVP) Komplexe mit Natrium-dodecyl-polyoxyäthylensulfaten bildet, während man zwischen Dodecyl-polyoxyäthylen-äther und PVP keine Komplexe feststellen konnte. Als Versuchsmethoden dienten die Viskositäts- und Solubilisationsmessungen.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Tachibaba, T., A. Yabe und *M. Tsubomura* (Ochanomizu Univ., Tokyo, Japan). **Das Auftreten eines Maximums in der Kurve „Waschkraft/Konzentration des Detergens".** (J. Colloid Sci. **15**, 278–280, 1960.)

Die Waschkraft eines Detergens nimmt mit der Konzentration zu, bis ein Maximum erreicht ist, und nimmt dann bei weiterem Zusatz des Detergens wieder ab, oder zeigt keinen merklichen Effekt. Die kritische Waschkonzentration (CWC) fällt ungefähr mit der kritischen Micellenkonzentration zusammen. Um diesen Effekt eingehender zu untersuchen, wurde ein gebleichtes Baumwolltuch mit Rinderfett getränkt und anschließend mit Natriumdodecylsulfat (SDS) gereinigt. Nach dem Waschen wurde das zurückbleibende Fett extrahiert und seine Menge durch die Gleichgewichtsmethode bestimmt. Ein ausgesprochenes Maximum wurde in der Kurve „Prozent der Reinigung/Konzentration SDS" gefunden, das genau der Konzentration der maximalen Adsorption der SDS an den Baumwollefäden entsprach.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Veis, A. und *C. W. Hoerr* (Armour and Co., Chicago, Ill., USA). **Eine Auswertung der elektrostatischen freien Energie der Micellbildung.** (J. Colloid Sci. **15**, 427–436, 1960.)

Die Säuredissoziationskonstanten des Decyl- und Dodecylammoniumchlorids wurden aus p_H-Messungen unmittelbar über (K_m) und unmittelbar unter (K_f), der kritischen Konzentration der Micellbildung, bestimmt. Die Messungen wurden in Abwesenheit von CO_2 in einer für diese Zwecke konstruierten Glasapparatur durchgeführt. Aus K_m- und K_f-Werten wurde dann die elektrostatische Arbeit der Micellbildung berechnet. Diese betrug 2,53 kT für das C_{10}-Salz und 3,75 kT für das C_{12}-Salz. Die Resultate wurden mit Daten anderer Autoren verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden. Es wird daraus geschlossen, daß die kritische Konzentration der Mizellbildung der Moleküle, die gleiche Länge der Kohlenwasserstoffketten und verschiedene ionisierbare Endgruppen besitzen, in direkter Beziehung zu der elektrostatischen Arbeit steht, die für die Bildung der Micelle notwendig ist. Diese Arbeit hängt von der Raumanordnung der Ionengruppen an der Micellenoberfläche ab, durch welche auch die Dielektrizitätskonstante in der unmittelbaren Nähe der Micellenoberfläche beeinflußt wird.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

e) Gele

Rezanowich, A. und *D. A. I. Goring* (McGill Univ. Montreal, Que., Canada). **Polyelektrolytische Ausdehnung eines Ligninsulfonat-Mikrogels.** (J. Colloid Sci. **15**, 452–471, 1960.)

Es ist bekannt, daß sich Ligninsulfonate als Quellungspolyelektrolyte in wäßrigen Lösungen verhalten. In dieser Arbeit wurde die Ausdehnung einiger Natriumligninsulfonate durch Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen verfolgt. Bei allen Messungen wurde die Ionenstärke genau kontrolliert. Es wurde festgestellt, daß der Streumassenradius, der aus den Lichtstreuungsmessungen erhalten wird, und die Viskositätszahl mit Abnahme der Ionenstärke zunehmen. Diese Resultate sind im guten Einklang mit dem Mikrogel-Modell der polyelektrolytischen Ligninsulfonate. Die Viskositätseffekte konnten nicht durch die gegenwärtigen Theorien von *Flory* und *Hermans* und *Overbeek* erklärt werden, so daß eine neue Theorie aufgestellt wird, die auf der Annahme beruht, daß die Makromoleküle der Ligninsulfonate freie Ladungen nur an der äußeren Oberfläche besitzen. Die experimentellen Daten stehen in teilweiser Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Goring, D. A. I. und *A. Rezanowich* (McGill Univ., Montreal, Que., Canada). **Der Hugginssche Viskositätskoeffizient eines polyelektrolytischen Mikrogels.** (J. Colloid Sci. **15**, 472–482, 1960.)

Der *Huggins*sche Viskositätskoeffizient, k', mehrerer Fraktionen eines Ligninsulfonats wurde in isoionischen Verdünnungen für verschiedene Ionenstärken bestimmt. Dabei wurde gefunden, daß k' mit abnehmender Ionenstärke zunimmt. Diese Erscheinung wird quantitativ mit Hilfe eines sekundären elektroviskosen Effekts erklärt, wobei angenommen wird, daß der Zusammenstoßdurchmesser der Makromoleküle durch die elektrokinetische Doppelschicht vergrößert wird. Durch die Annahme eines solchen Zusammenstoßdurchmessers konnte auch das Maximum in der Viskositätszahl, das sich bei niedrigen Ionenstärken mit der Verdünnung der Makromolekül-Lösungen zeigt, näher beschrieben werden.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Mathur, P. B. u. *A. S. Lakshmanan* (Central Electrochem. Res. Inst., Karaikudi, India). **Eine Abstandsregel für die Liesegang-Ringe des Quecksilber (I)-jodats.** (J. Colloid Sci. **15**, 205–208, 1960.)

Die *Liesegang*-Ringe des Quecksilber (I)-jodats in Agar-Agar wurden in Reagenzgläsern erzeugt. Agar-Agar-Gele (1%, 0,75% und 0,5%), die verschiedene Konzentrationen des Kaliumjodats enthielten (0,033, 0,016, 0,006 und 0,003 Mol/l), wurden nach 48 Stunden mit konzentrierter Quecksilber-(I)-nitrat-Lösung übergossen. Nach 5 Tagen wurden sehr schöne, scharfe, weiße Filme entwickelt. Die Abstände wurden genau gemessen und mit den Gleichungen, die *Jablczynski* abgeleitet hat, verglichen. Die qualitative Übereinstimmung war gut.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

5. Makromolekulare Systeme

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Asakura, S., M. Kasai und *F. Oosawa* (Dept. of Physics, Fac. of Sci., Nagoya, Japan). **Der Temperatureinfluß auf die Gleichgewichtslage von Actinlösungen.** (J. Polymer Sci. **44**, 35–49, 1960.)

Physikalische Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Gleichgewichtslage der G—F-Umwandlung von Actin-Lösungen zeigten, daß die G—F-Umwandlung durch höhere Temperatur und die F—G-Umwandlung durch niedrigere Temperatur innerhalb des Bereiches von 0–20° begünstigt wird. Für die G—F-Umwandlung (= Umwandlung von hydratisiertem G-Actin in dehydratisiertes F-Actin und freies Wasser) wurde eine positive Umwandlungsenthalpie von etwa 10 kcal/Mol gefunden. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Balazs, E. A. und *L. Sundblad* (Boston, Mass., USA, Retina Found. and Harvard Med. School). **Untersuchungen über die Struktur des Glaskörpers. 5. Mitt.: Löslicher Proteingehalt.** (J. biol. Chem. **235**, 1973–1978, 1960.)

Die Verteilung der löslichen Proteine und der Glycoproteine im Glaskörpergel wurde untersucht. Obwohl der dialysierbare Stickstoff gleichmäßig in dem Gel verteilt ist, ist der Gehalt an Eiweißstickstoff und an Sialsäure in der corticalen Schicht an der Retina am höchsten und im vorderen Teil in der Nähe der Linse am geringsten. Das Verhältnis von Sialsäure zu Stickstoff ist im Glaskörper dreimal so groß wie im Kammerwasser, in Synovialflüssigkeit und Blutserum. Die Perchlorsäurelösliche Proteinfraktion enthält etwa 50% der gesamten Sialsäure. Der Gehalt dieser Fraktion an Hexose, Hexosamin und Sialsäure ist dem von saurem α_1-Glycoprotein des Serums sehr ähnlich. Die elektrophoretische Untersuchung weist auch auf eine saure Glycoproteinfraktion des Glaskörpers hin.

Bei der Einwirkung von Trypsin auf die löslichen Glaskörperproteine werden ca. 36% des Proteins dialysierbar sowie 10% der Sialsäure. Bei Pepsinverdauung werden dagegen 70% der Sialsäure dialysabel. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Balls, A. K. und *A. S. Brecher* (Lafayette, Ind., USA, Purdue Univ., Dept. of Biochem.). **Die Ausfällung von denaturiertem Chymotrypsin durch Sulfat und Pyrophosphat.** (J. Biol. Chem. **235**, 2004–2009, 1960.)

Wenn eine Lösung von Chymotrypsin in 9 m-Harnstoff mit m-Na_2SO_4-Lösung auf das 10fache verdünnt oder mit geringen Mengen Schwefelsäure oder Pyrophosphorsäure versetzt und mit Äthanol verdünnt wird, dann fällt denaturiertes Chymotrypsin aus. Der Proteinniederschlag enthält je nach den Fällungsbedingungen wechselnde Mengen von Sulfat oder Pyrophosphat; stöchiometrische Verbindungen scheinen nicht zu entstehen. Zwischen den von dem Protein festgehaltenen Ionen und den Ionen der umgebenden Lösung kann ein Austausch erfolgen. Möglicherweise handelt es sich bei den Komplexen um Einschlußverbindungen. Die ausgefällten Komplexe sind inaktiv, die Enzymaktivität läßt sich aber regenerieren.
R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Blei, I. und *B. Carroll* (Rutgers Univ., Newark, N. J., USA). **Die Kennzeichnung der denaturierten Proteine durch Adsorptionsindikatoren.** (J. Colloid Sci. **15**, 209–218, 1960.)

Die Wechselwirkungen zwischen einem kationischen Farbstoff (Kristallviolett) und dem natürlichen und denaturierten Rinderserumalbumin wurden untersucht. Die Bindung des Farbstoffes in Konzentrationen niedriger als 10^{-5}-molar wurde spektrophotometrisch bestimmt, während die Wechselwirkung bei höheren Konzentrationen mittels der Gleichgewichtsdialyse verfolgt wurde. Kristallisiertes Rinderserumalbumin wurde durch verdünntes Kaliumhydroxid, konzentrierte Harnstofflösung oder Wärme denaturiert. Die Änderung der Menge des gebundenen Farbstoffes mit dem p_H-Wert zeigt, daß Kristallviolett an Carboxylatgruppen des Serumalbumins gebunden ist. Die Adsorptionsisothermen bei $p_H = 7$ und 23° ergaben lineare Beziehungen, wenn sie als r/c gegen r dargestellt wurden, wobei r = Mole des Farbstoffes je Mol des Proteins und c die freie Farbstoffkonzentration bezeichnen. Es wurde auch versucht, die Daten thermodynamisch zu erklären.
E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Cann, J. R. (Univ. Denver, Col., USA). **Über das Verhalten von Serumalbumin in sauren Perchloratlösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1545–1551, 1959.)

Wird eine Lösung von Rinderserum-Albumin (BSA) in 0,15 m $NaClO_4$ auf p_H 3,7 gebracht, so tritt sofort ein Niederschlag auf, der sich bei stärkerer Ansäuerung wieder löst und bei p_H 3,2 bis 2,3 völlig gelöst ist. Bei den niedrigen p_H-Werten bildet sich nach der Auflösung des BSA langsam ein neues Präzipitat, das sich bei p_H-Werten über 4,5 wieder in Lösung bringen läßt. BSA kann also in Abhängigkeit vom p_H-Wert in drei Formen existieren, die möglicherweise der isoionischen, der „expandable" und der „expanded" Form des Proteins entsprechen. Ist das BSA längere Zeit den sauren Perchloratlösungen ausgesetzt, so wird es irreversibel verändert, wie aus dem Löslichkeitsverhalten hervorgeht. Die Kinetik der Ausfällung bei p_H 3,0 zeigt seltsame Temperaturabhängigkeit: Die Geschwindigkeit der Ausfällung steigt zwischen 26° und 36,3° mit zunehmender Temperatur und sie steigt ebenfalls bei fallender Temperatur zwischen 26° und 0°, d. h. bei 26° liegt ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit. Das bei 36° gebildete Präzipitat löst sich im Gegensatz zu dem bei 0° gebildeten nicht wieder auf. Zur Deutung der Kinetik wird folgendes Reaktionsschema angegeben: $P + n\ ClO_4^- \rightleftharpoons P(ClO_4^-)_n \rightleftharpoons I \rightarrow I'$ (P = „expanded" BSA, $P(ClO_4^-)_n$ = Protein-Perchlorat-Komplex, I = reversibel und I′ = irreversibel präzipitiertes Protein). Während die Geschwindigkeit der reversiblen Präzipitation mit steigender Temperatur sinkt, erhöht sich die Geschwindigkeit der Reaktion $I \rightarrow I'$. Die Wirkung von Perchlorat auf BSA scheint nicht oxydativer Natur zu sein. Die Ergebnisse werden diskutiert. Auf die Ähnlichkeit zwischen den beschriebenen Ergebnissen und der Harnstoffdenaturierung von β-Lactoglobulin und Ovalbumin wird hingewiesen.
R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Elden, H. R. und *R. J. Boucek* (Howard Hughes Medical Inst., Miami, Fla., USA). **Die kontinuierliche Extraktion des Kollagens aus Tierhautpulver.** (J. Colloid Sci. **15**, 97–104, 1960.)

Die Löslichkeit des Kollagens in Essigsäure wird sehr oft für die Reinigung desselben ausgenützt. In dieser Arbeit wurden die Faktoren, die die Löslichkeit des Kollagens in der Essigsäure bestimmen, sowie der Extraktionsprozeß selbst untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Kollagens in verdünnter Essigsäure (0,5 molar), wenn gut geschüttelt, innerhalb 15 Minuten erreicht wird. Die Menge des gelösten Kollagens war der Menge des festen Stoffes, die einem konstanten Volumen des Lösungsmittels zugesetzt wurde, direkt proportional. Bei aufeinanderfolgenden Extraktionen werden wahrscheinlich „verschiedene" Kollagene aufgelöst. Ob diese verschiedene Komponenten oder Phasen darstellen, konnte nicht entschieden werden. Der Einfluß, den p_H-Wert und Temperatur auf die Extraktion des Kollagen ausüben, wurde ebenfalls untersucht. Nur die erste Extraktion war p_H-abhängig, mit minimaler Löslichkeit bei $p_H = 5{,}5$. Weitere Extraktionen waren p_H-unabhängig. Die Temperatur hatte keinen Einfluß. Die Sedimentations- und Viskositätsmessungen zeigten die Existenz großer asymmetrischer Moleküle. Sämtliche Experimente wurden mit dem „Amerikanischen Standard Hautpulver" ausgeführt. *E. Matijević* (Potsdam, N. Y., USA)

Fisher, D. G. u. *J. Mann* (Brit. Rayon Res. Assoc., Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Kristallmodifikationen von Cellulose. 6. Mitt.: Elementarzelle und molekulare Symmetrie von Cellulose I.** (J. Polymer Sci. **42**, 189–194, 1960.)

Eine Untersuchung des Elektronenbeugungsdiagramms von Cellulose von Valonia ventricosa bestätigte die Schlüsse, die von *Honjo* und *Watanabe* in Bezug auf die Größe der Elementarzelle gezogen wurden. Es ergab sich, daß die Symmetrie der Elementarzelle P 1 ist und die Länge der *a*- und *c*-Achsen das Doppelte der ursprünglich für Cellulose I angenommenen beträgt. Über die Symmetrie der Molekülketten erlaubte das vorhandene Material aber keine Aussage. Eine Betrachtung der Röntgenbeugungs- und Infrarotdiagramme zeigte, daß Bakteriencellulose wahrscheinlich die gleiche Elementarzelle besitzt wie Valonia ventricosa, daß aber andere native Cellulosen abweichende Zellen aufweisen können.
H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Fishman, M. M. und *R. S. Miller* (City College of New York, New York, N. Y., USA). **Über die Wechselwirkung zwischen quaternären Ammoniumverbindungen und Stärke.** (J. Colloid Sci. **15**, 232 bis 235, 1960.)

Die Wechselwirkung zwischen Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und verschiedenen Fraktionen der Maisstärke, der Amylose und des Amylopektins in schwach basischen Lösungen wurde untersucht. Gemessen wurden die Trübungsänderungen (bei 425 mμ) in Stärkelösungen bei verschiedenen Zusätzen von NaOH und CTAB. Da die Amylose fast sofort gefällt wurde, wurden die Experimente größtenteils mit Amylopektin durchgeführt. Bei konstanter Konzentration von Natriumhydroxid und CTAB und allmählich wachsenden Konzentrationen von Amylopektin zeigt sich ein ausgesprochenes Trübungsmaximum, während bei konstanter Amylopektin- und CTAB-Konzentration die Trübung mit wachsendem Zusatz von NaOH zunimmt bis sie einen Maximalwert erreicht und dann konstant bleibt. Gleiche Effekte werden gefunden, wenn man statt CTAB die entsprechende Chloridverbindung dazugab Wurden die Versuche in der Anwesenheit von Halogenidsalzen des Kaliums oder Natriums ausgeführt, so nahm der „Aussalz-Effekt" von F bis Br^- zu. *E. Matijević* (Potsdam, N.Y., USA)

Foss, J. G. und *J. A. Schellman* (Univ. o Oregon, Eugene, USA). **Die thermische Umwandlung von Ribonuclease in Harnstofflösungen.** (J Physic. Chem. **63**, 2007–2012, 1959.)

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Drehung von Ribonuclease wurde in Wasser und verschiedenen Harnstofflösungen bestimmt. Die Kurven zeigen folgende Merkmale: Wenn die Lösungen erhitzt werden, tritt eine thermische Umwandlung auf (Entfaltung wahrscheinlich oder Quellung). Die Umwandlungstemperatur erniedrigt sich bei Harnstoffzusatz. Die Veränderungen der optischen Drehung am Umwandlungspunkt werden kleiner bei steigender Harnstoffkonzentration. Die Veränderung in 3,72 m-Harnstofflösung ist allerdings etwas größer als in Wasser. Oberhalb der Umwandlungstemperatur verlaufen die Kurvenzüge parallel. Bei Temperaturen, die unter dem Minimum der Rotation/Temperatur-Kurven liegen, verlaufen die Kurven bei höheren Harnstoffkonzentrationen steiler. – Aus den Kurven ergibt sich, daß die spezifische Rotation der denaturierten Ribonuclease unabhängig von der Harnstoffkonzentration ist. Bei niedrigen Temperaturen und Abwesenheit von Harnstoff ist das Molekül am stabilsten. Bei niedrigen Temperaturen werden in den Lösungen der Ribonuclease in Harnstoff bei steigender Temperatur einige der denaturierten Moleküle wieder gefältelt („inverted transition" gegenüber „normal transition" in Wasser).
R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Groves, M. L. (Philadelphia, Pa., USA). **Die Isolierung eines roten Proteins aus Milch.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3345–3350, 1960.)

Es wird die Darstellung eines roten Proteins aus Milch beschrieben. Es wurde durch saure Extraktion vom Casein getrennt und anschließend mittels Ammoniumsulfat und Diäthylaminoäthylcellulose-Chromatographie fraktioniert. Das isolierte rote Protein erwies sich in der Ultrazentrifuge und bei Elektrophorese als homogen. Es hat ein Molekulargewicht von 86100 und enthält 2 Atome Eisen. Molekulargewicht und Absorptionsspektren des roten Proteins ähneln dem β_1-metallbindenden Protein des Plasmas und dem Eisenkomplex des Conalbumins. Es ist ein Glycoprotein mit einem isoelektrischen Punkt von etwa p_H 7,8. Das Eisen läßt sich bei p_H 2 mit Dowex-50 entfernen; Zusatz von Eisenionen zum Apoprotein stellt den Komplex wieder her. Es ist wahrscheinlich, daß die aus Milch und aus Labmolke hergestellten sowie die aus Casein hergestellten roten Proteine identisch sind. Die geringen Unterschiede in der Beweglichkeit sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Jones, D. W. (Brit. Rayon Res. Assoc., Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Kristallmodifikationen von Cellulose. 5. Mitt.: Kristallographische Betrachtung von geordneten Molekülaggregaten.** (J. Polymer Sci. **42**, 173–188, 1960.)

Mit den in der 3. Mitt. dieser Reihe geforderten Anordnungen der Molekülketten wurden Kristall

strukturen für die geordneten Bereiche von Ramie und regenerierter Cellulose (Cellulose II) aufgestellt. Ein Vergleich der hkl-Röntgenintensitäten, die für die Cellulose-I-Strukturen berechnet wurden, mit den in der 4. Mitt. angegebenen Werten führt zu ernsthaften Widersprüchen bei den Linien 1. Ordnung. Ausgedehnte Berechnungen für einen Bereich von Strukturen führten zu dem Schluß, daß keine der konventionell geordneten Strukturen mit der P 2_1-Elementarzelle der geforderten Dimensionen, sondern erst ein statistisches Element in der Polarität der Ketten eine bessere Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen liefern würde. Bei Cellulose II wurde besonderes Augenmerk auf die antiparallele Kettenstruktur mit einer *r*-Verschiebung von nahe 0,29 gerichtet. Doch obwohl die Übereinstimmung im allgemeinen besser war als für Cellulose I, konnten die beobachteten schwachen hkl-Reflexe niedriger Ordnung nicht durch solche Strukturen erklärt werden. Der Hauptteil der mangelnden Übereinstimmung wird dem Umstand zugeschrieben, daß bei der beobachteten kohärenten Streuung orientierte amorphe Bereiche gegen die völlig geordneten Elementarzellen vernachlässigt werden.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Kasai, M., H. Kawashima und *F. Oosawa* (Dept. of Physics, Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan). **Über die Struktur von F-Actinlösungen.** (J. Polymer Sci. **44**, 51–69, 1960.)

Zur Aufklärung der Struktur von F-Actinlösungen wurden Messungen der Starrheit, Viskosität und Doppelbrechung bei Rotation und Oszillation durchgeführt. Es wurde gefunden, daß eine Netzwerkstruktur aus semiflexiblen F-Actinfäden vorliegt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

King, T. P., D. A. Yphantis und *L. C. Craig* (Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Verteilungsuntersuchungen an Rinderplasma-Albumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3350–3355, 1960.)

Zur Gegenstromverteilung von Rinderplasma-Albumin wird das Lösungsmittelgemisch

Äthanol : 1-Propanol : $(NH_4)_2SO_4$ (40%ig) : Wasser
= 1,1 : 0,9 : 2,0 : 2,0

empfohlen. Zur Gegenstromverteilung des Albumins ist es nötig, mit dem p-Mercuribenzoat-Derivat zu arbeiten, um die reaktiven Sulfhydrylgruppen zu schützen. Aus dem gleichen Grunde wurde der Einfluß von Thioglykolat untersucht. Es wurde nachgewiesen, daß die Inhomogenität des Albumins auf die Anwesenheit eines Dimer zurückzuführen ist. Der Dimerengehalt kann durch Behandlung mit Thioglykolat herabgesetzt werden.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

King, T. P., D. A. Yphantis und *L. C. Craig* (Rockefeller Inst., New York, N. Y., USA). **Verteilungsuntersuchungen am menschlichen Plasmaalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3355–3359, 1960.)

Lösung von menschlichem Plasmaalbumin in einem Lösungsmittelgemisch von

Äthanol : 1-Propanol : $(NH_4)_2SO_4$ (40%ig) : Wasser
= 1,1 : 0,9 : 2,0 : 2,0

führt zur Bildung eines Gemischs aus Monomer und Dimer. Die beiden Fraktionen können durch Gegenstromverteilung im gleichen Lösungsmittel voneinander getrennt werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß das Dimer durch oxydative Kupplung von 2 Molekülen Mercaptalbumin entsteht. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Mann, J., L. Roldan-Gonzales u. *H. J. Wellard* (Brit. Rayon Res. Assoc., Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester, Großbritannien). **Kristallmodifikationen von Cellulose. 4. Mitt.: Bestimmung von Intensitätswerten der Röntgenreflexe.** (J. Polymer Sci. **42**, 165–171, 1960.)

Die Intensität der Röntgenreflexe der geordneten Bereiche von Cellulose I (Ramie) und Cellulose II (Fortisan) wurde durch Photometrierung der Röntgendiagramme bestimmt. Um eine Basis für den Vergleich mit geforderten Kristallstrukturen, die in der folgenden Arbeit beschrieben werden, zu erhalten, werden die Ergebnisse als Intensitäten auflösbarer Reflexe angegeben. In vielen Fällen gelang eine Auflösung der Reflexe von verschiedenen kristallographischen Ebenen aber nicht, und es wird hier die Gesamtintensität für die betreffende Gruppe von Reflexen angegeben. Dadurch ist keine volle Ausnützung der Versuchsergebnisse möglich. Die Faktoren, deren Betrachtung eine vollständige Interpretation der Ergebnisse ermöglichen würde, werden diskutiert.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Mortimer, R. G. und *N. Bauer* (Univ. Logan, Uh., USA). **Die Affinität von Legoglobin und anderen Hämproteinen zu gasförmigem Stickstoff, Wasserstoff und Argon.** (J. Physic. Chem. **64**, 387 bis 390, 1960.)

Die Affinität von Legoglobin aus Sojabohnen-Wurzelknötchen, von Myoglobin und Hämoglobin zu gasförmigem Stickstoff, Wasserstoff und Argon wurde bestimmt, indem das Gasvolumen gemessen wurde, das von wäßrigen, mit dem Gas gesättigten Lösungen desorbiert wurde. Die Proteine waren in 0,01 mol. Veronalnatrium-Puffer gelöst. Zur Kontrolle wurde die Löslichkeit der Gase in der Pufferlösung allein bestimmt. Die freie Energie des gasbindenden Prozesses Hp + G → Hp · G (Hp = Hämprotein, G = Gas, Hp · G = Additionsverbindung wie Hb · O_2) lag zwischen + 1,5 und + 2,8 kcal/Mol, je nach der Gasart und dem Oxydationszustand des Proteins.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Piez, K. A., E. Weiss und *M. S. Lewis* (Bethesda Md., USA, National Inst. of Dental Res.). **Die Trennung und Charakterisierung von α- und β-Komponente des Kollagens der Kalbshaut.** (J. Biol. Chem. **235**, 1987–1991, 1960.)

Aus gereinigtem Kalbshaut-Kollagen durch Hitzedenaturierung hergestellte sog. „parent"-Gelatine wurde in der Ultrazentrifuge untersucht und an Carboxymethylcellulose bei 37° chromatographiert. Durch Elution mit Acetatpuffer von p_H = 4,8 steigender Ionenstärke konnte bei zweimaliger Chromatographie eine Trennung in eine α- und eine β-Komponente erreicht werden. Die Aminosäurezusammensetzung der beiden gereinigten Komponenten war ähnlich; jedoch enthielt die β-Komponente verglichen mit der α-Komponente mehr als 2mal so viel Histidin, halb so viel Tyrosin, etwa $1^1/_2$ mal so viel Hydroxylysin, Leucin, Isoleucin und Valin und $^3/_4$ Lysin. Der Gehalt an Oxyprolin, Prolin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glycin und Alanin unterschied sich um 2–10%, während für Threonin, Serin, Methionin, Phenylalanin, Arginin und Amid-N keine signifikante Differenz nachgewiesen werden konnte. α- und β-Komponente sind im nativen Kollagen in etwa den gleichen Mengen enthalten. Die Sedimentations-

koeffizienten stimmen mit den angenommenen Molekulargewichten (80000 α-, 160000 β-Komponente) überein. *R. Hähnel*, Offenbach a. M.)

Shelton, J. R. und *W. A. Schroeder* (Div. of Chem. and Chem. Engineering, Calif. Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Weitere N-terminale Sequenzen in menschlichem Hämoglobin A, S und F ermittelt mit der Phenylthiohydantoin-Methode nach Edman.** (J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3342–3345, 1960.)

Mit Hilfe des stufenweisen Abbaues nach *Edman* konnte die Kenntnis der N-terminalen Sequenzen in verschiedenen menschlichen Hämoglobinen erweitert werden. Für die N-terminale Sequenz der Hämoglobine ergab sich: α-Kette des normalen und des fetalen Hämoglobins Val-Leu-Ser-Pro-Ala-AspNH_2-; β-Kette des normalen menschlichen Hämoglobins Val-His-Leu-Thr-Pro-Glu-; β-Kette des Sichelzell-Hämoglobins Val-His-Leu-Thr-Pro-Val-; γ-Kette des fetalen Hämoglobins Gly-His Phe-. Normales Hämoglobin und Sichelzell-Hämoglobin unterscheiden sich also in dem 6. Aminosäurerest der N-terminalen Sequenz der β-Kette. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

Veis, A. und *J. Anesey* (Armour and Company, Chicago, Ill., USA). **Konfigurations-Übergänge in Gelatinen in nicht-wäßrigen Lösungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 1720–1725, 1959.)

Es wurde untersucht, ob ungeordnete Gelatinemoleküle in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln dazu gebracht werden können, eine geordnete, dem nativen Kollagen ähnliche Struktur anzunehmen. Aus diesem Grunde wurde das Verhalten von Gelatine in Ameisensäure (FA), Dimethylformamid (DMF) und Äthylendichlorid-Dichloressigsäure untersucht. Es wurden bestimmt: (1) Optische Drehung und Rotationsdispersion als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung, (2) Viskosität zur Feststellung von Konfigurationsänderungen, (3) Lichtstreuung zur Bestimmung der Rolle von Aggregation und Desaggregation. $[\alpha]_D^{25,5}$ ist für Gelatine in FA —116°; der Wert wird bei steigendem DMF-Gehalt positiver und erreicht —58° bei 5% FA in DMF. Bei einem Molverhältnis von FA/DMF = 1 zeigt das Diagramm $[\alpha]$/Konzentration FA eine Diskontinuität. Eine Diskontinuität ergibt sich auch (bei dem gleichen Molverhältnis), wenn man die Viskosität $[\eta]$ über der FA-Konzentration aufträgt. $[\eta]$ steigt stark an, wenn FA/DMF < 1 wird. Aus den Lichtstreuungsmessungen geht hervor, daß in den FA–DMF-Gemischen keine Aggregate gebildet werden. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß bei einem Verhältnis von FA/DMF < 1 eine helixartige Struktur gebildet wird, die sich aber von der des nativen Kollagens unterscheidet. *R. Hähnel* (Offenbach a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Bacskai, R. u. *H. A. Pohl* (Plastics Labor., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Stereospezifität und elektrische Polarisation in Hochpolymeren.** (J. Polymer Sci. **42**, 151–157, 1960.)

Messungen der Molpolarisation von Polymethylmethacrylat in Benzollösung lieferten Werte von 32 $\pm$ 0,5 cc/Mol für syndiotaktisches und 41 $\pm$ 0,5 cc/Mol für isotaktisches Material, während ataktisches Polymeres dazwischenliegende Werte erbrachte. Es wird gezeigt, daß die elektrische Polarisation eines Polymeren von dessen sterischer Anordnung entlang der Kette abhängt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem bei früheren Polarisationsversuchen beobachteten. Die Polarisationsmethode scheint daher ein Mittel zur Unterscheidung von polaren, stereospezifischen Polymeren und zur Interpretierung ihres Verhaltens liefern zu können. *H. H. Heins* (Frankfurt a. M.)

Beattie, W. H. und *C. Booth* (Shell Chem. Co., Synth. Rubber Div., Torrance, Cal., USA). **Lichtstreuungsmessungen von Polymeren.** (J. Polymer Sci. **44**, 81–91, 1960.)

Die Ergebnisse von Lichtstreuungsmessungen wurden für die Bestimmung von Molekulargewichten und Hauptdimensionen polydisperser Polymeren tabellarisch zusammengestellt. Den Berechnungen liegt das Modell eines Knäuels mit *Gauss*scher Verteilung zu Grunde. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Booth, C. u. *L. R. Beason* (Shell Chemical Corp., Synth. Rubber Div., Torrance, Cal., USA). **Statistische Analyse der Polymerfraktionierung. 1. Mitt.:** (J. Polymer Sci. **42**, 81–91, 1960.)

Die Analyse einfacher sukzessiver Polymerfraktionierungen mit konventionellen und statistischen Methoden wird diskutiert. Zum Testen der verschiedenen Methoden wird das Modell, welches sich aus der Theorie der Polymerlösungen nach *Flory* und *Huggins* ergibt, benutzt. Es ergibt sich eine Überlegenheit der direkten statistischen Methoden gegenüber anderen Verfahren.

Die statistischen Methoden nähern die Verteilung individueller Fraktionen durch einfache statistische Verteilung (binomische oder verallgemeinerte exponentielle) an, deren Parameter direkt aus zwei bekannten Mittelwerten des Molekulargewichts ermittelt werden. *H. H. Heins* (Frankfurt a. M.)

Booth, C. u. *L. R. Beason* (Shell Chemical Corp., Synth. Rubber Div., Torrance, Cal., USA). **Statistische Analyse der Polymerfraktionierung. 2. Mitt.** (J. Polymer Sci. **42**, 93–112, 1960.)

Eine Analyse der Ergebnisse von Fraktionierungen von Polystyrol und Styrolbutadienkautschuk wird nach der *Beall*-Methode, der konventionellen und der direkten statistischen Methode durchgeführt, und die so errechneten Molekulargewichtsverteilungen werden mit den sich aus der bekannten Kinetik des Polymerisationssystems berechneten Werten verglichen. Dabei zeigt sich die Überlegenheit der direkten statistischen Methoden gegenüber den anderen Verfahren. Die direkten statistischen Methoden nähern die Verteilung individueller Fraktionen durch einfache statistische Verteilungen (binomische oder verallgemeinerte exponentielle) an, deren Parameter direkt aus der Kenntnis zweier Mittelwerte des Molekulargewichts ermittelt werden. *H. H. Heins* (Frankfurt a. M.)

Broda, A. (Res. Labor. of L. Z. W. S. Lodz, Polen). **Die Selektivität der Fraktionierung von Polymeren. 1. Mitt.** (J. Polymer. Sci. **42**, 259–269, 1960.)

Ausgehend von einer der Theorie von *Flory* entsprechenden Verteilungsfunktion wurde die Abhängigkeit der Selektivität von Polymerfraktionen

von den Verhältnissen der Polymerlösungen untersucht. Dabei wurde der Variationsbereich des Parameters α im Verhältnis zum χ-Wert von *Flory-Huggins* bestimmt. Es wurde festgestellt, daß auch für $\chi_1 > \chi_2$ eine ideal unselektive Trennung möglich ist und daß die aus dem Polymeren abgetrennte unendlich kleine Fraktion dieselbe relative Polymolekularität besitzt wie das Ausgangspolymer.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Downie, A. R. und *A. A. Randall* (Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Die Mutarotation von Poly-L-Prolin.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 2132–2140, 1959.)

Zur Klärung der Frage, ob die Mutarotation von Poly-L-Prolin auf cis-trans-Isomerisierung zurückzuführen ist, wurde die Geschwindigkeit der Mutarotation bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Polymerkonzentrationen in Eisessig bestimmt. Es wurde gezeigt, daß die Reaktion in Bezug auf die Polymerkonzentration nach der 1. Ordnung verläuft, eine Aktivierungsenergie von 22,9 kcal/Mol und einen „normalen" Frequenzfaktor besitzt (etwa $2{,}35 \cdot 10^{11}$ sec^{-1}). Die Ergebnisse liefern Beweise dafür, daß die Mutarotation des Poly-L-Prolins auf cis-trans-Isomerisierung der Amidgruppe zurückzuführen ist. Dabei geht die *Cowan-Burge*-Helix in die *Cowan-* und *McGavin*-Helix über. Die dafür benötigte Energie entspricht der gefundenen Aktivierungsenergie.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Ferry, J. D., D. J. Plazek u. *G. E. Heckler* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin). **Prozeß der konfigurationellen Diffusion in Gelen.** (J. chim. physique physico-chim. biol. **55**, 152–156, 1958.)

Für ein Gel aus 10 Vol.-% Polyvinylchlorid in Dimethylthianthren, dessen Struktur ein Netz aus makromolekularen Fäden ist, wurde das Spektrum der Relaxationszeiten für die strukturellen Umgruppierungen infolge äußerer Einwirkungen für einen großen Frequenz- und Temperaturbereich aufgenommen. Die Steigung der Kurve entsprach dabei bei relativ kurzer Dauer den Voraussagen von *Ham* und *von Bueche*, deren Theorie die Berechnung der Reibungskoeffizienten je Monomereneinheit ermöglicht. Man fand, daß die lokale Äquivalent-Viskosität nach dem Gesetz von *Stokes* für eine als kugelförmig betrachtete Monomereneinheit effektiv von gleicher Größenordnung ist wie die Viskosität des Lösungsmittels. Bei längerer Dauer liegen Mechanismen für langsame Relaxationen vor, deren theoretische Erklärung bisher nicht möglich ist und die Konfigurationsänderungen erkennen lassen, die wesentlich langsamer verlaufen und die nicht auf Bewegungen der Einzelfäden des Netzes zurückgehen müssen. Man schreibt sie der Bewegung von Gruppen aus solchen, durch Querverbindungen miteinander vereinigten, Fäden zu. Schließlich nimmt man noch eine 3. Art von Umgruppierungen an, um den Besonderheiten in der Spannungsrelaxation in einem Gelatine-Gel in der Nähe seines Schmelzpunktes Rechnung zu tragen. In diesem Falle sollen sich die Fäden offensichtlich an den gegebenen Haftstellen lösen und dann neue Gebilde aufbauen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T. (The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Die begrenzte Flockung in kolloiden Systemen.** (J. Colloid Sci. **15**, 313–320, 1960.)

Die Koagulation der Styrol/Butadien-Latexteilchen (Durchmesser = 5800 Å) wurde in Anwesenheit von verschiedenen Konzentrationen von Methylcellulose untersucht. Als Versuchsmethode diente die ultramikroskopische Teilchenzählung, wobei die Teilchenkonzentration als Funktion der Koagulationszeit erhalten wurde. Es wurde festgestellt, daß die scheinbare Teilchenkonzentration mit der Zeit bis zu einem bestimmten Wert abnimmt und dann konstant bleibt. Dieser Wert entspricht der begrenzten oder teilweisen Flockung, welche durch das gleichzeitige Vorliegen zweier Prozesse, d. h. von Flockung und Peptisation, erklärt wird. Die Resultate können erfolgreich durch die *Goodeve*sche Gleichung (Trans. Faraday Soc. **35**, 342, 1939), die bei Annahme eines gleichzeitigen Verlaufes von Flockung und Peptisation abgeleitet wurde, dargestellt werden. Der Diffusionskoeffizient der untersuchten Teilchen in verschiedenen Methylcellulose-Lösungen wurde aus der *Brown*schen Bewegung bestimmt und daraus die Koagulationsgeschwindigkeitskonstante berechnet, die mit den experimentell erhaltenen Größen qualitativ übereinstimmt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Gooberman, G. (Electr. Engng. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Der Ultraschallabbau von Polystyrol. 1. Mitt.: Vorschlag zur Erklärung des Abbaumechanismus.** (J. Polymer Sci. **42**, 25–33, 1960.)

Die Arbeit geht davon aus, daß der Ultraschallabbau von Makromolekülen durch die raschen Druckänderungen, die beim Zusammenbruch einer Kavitation entstehen, verursacht wird. Unter der Voraussetzung, daß alle Kavitäten untereinander identisch sind, wurden über den Geschwindigkeitsgradienten, die Molekulargröße und die C—C-Bindungsenergie Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Polystyrol in Benzol erhalten. Daraus wurde die Abhängigkeit des Grenzmolekulargewichtes von der Ultraschallintensität errechnet, die mit experimentellen Daten übereinstimmte. Der Höchstdruck beim Zusammenbruch einer Kavitation ergibt sich aus dieser Theorie zu etwa 1600 atm. *H. H. Heins* (Frankfurt a. M.)

Gooberman, G. u. *J. Lamb* (Electr. Engng. Dept. Imperial Coll., London, Großbritannien). **Der Ultraschallabbau von Polystyrol. 2. Mitt.: Experimentelles.** (J. Polymer Sci. **42**, 35–48, 1960.)

Molekulargewichtsverteilungen in Polystyrolfraktionen, die in verdünnten Benzollösungen (0,002%) einem Ultraschallabbau unterworfen waren, wurden bestimmt. Die Messungen ergaben eine untere Grenze der Molekülgröße der Abbauprodukte bei einem Molekulargewicht von 50000. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für den Molekülabbau vom Molekulargewicht gehorcht bis in den Bereich von 10^6 den in der 1. Mitt. abgeleiteten Beziehungen und ist proportional zu $M^{2,82}$. Darüber hinaus steigt die Geschwindigkeitskonstante langsamer an. Das wird auf eine andere Form der Abhängigkeit des Stoßdruckes und der rückseitigen Flanke der Stoßwelle vom Abstande von der Kavität zurückgeführt.

Die Geschwindigkeitskonstante erreicht für eine gegebene Fraktion bei einer Konzentration von etwa 0,01% ein Maximum und fällt dann stark mit steigender Konzentration. Als Erklärung für dieses Verhalten wird angenommen, daß bei einer vernetzten Struktur der Polymeren die Geschwindigkeit des Zusammenbruches der Kavitäten herabgesetzt wird. *H.H.Heins* (Frankfurt a.M.)

Heckler, G. E., T. E. Newlin, D. M. Stern, R. A. Stratton, J. R. Witt und *J. D. Ferry* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Viskosität konzentrierter Lösungen von makromolekularen Substanzen. 5. Mitt.: Zwei Polyelektrolyte.** (J. Colloid Sci. **15**, 294–306,1960.)

Die Viskosität von konzentrierten Lösungen der Polyacrylsäure und eines Styrol-Maleinsäure-Copolymers (SYMA), die teilweise durch Natriumhydroxid neutralisiert waren, wurde gemessen. Die zu 97% neutralisierten Polyacrylsäurelösungen zeigen eine 20fache Zunahme in der Viskosität im Vergleich zu den Lösungen ohne Neutralisation. SYMA-Lösungen, die 0,14 g/ml enthalten und zu 60% neutralisiert sind, zeigen eine normale Viskosität, sowie Aktivierungsenergie für das Fließen. Beide Eigenschaften nehmen sehr stark bei geringerer Neutralisation zu. Mit zunehmender Konzentration und bei niedrigeren Temperaturen wird der Übergang zwischen der niedrigeren und höheren Viskosität nach größeren Neutralisationsgraden verschoben. Beim Neutralisationsgrad von 0,31 und einer Konzentration von 0,165 g/ml ist die Viskosität gleich 7×10^6 Poise (25°), die Aktivierungswärme 58 kcal/Mol. Die gleiche Lösung zeigt ein konstantes viskoelastisches Relaxationsspektrum für sehr lange Zeitintervalle. Diese Effekte werden auf die Struktureigenschaften der Polymerlösungen zurückgeführt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Katchalski, E., G. D. Fasman, E. Simons u. *E. R. Blout* (Children's Cancer Res. Foundation, Boston, Mass., USA). *F. R. N. Gurd* u. *W. L. Koltun*. **Synthetische Histidin-haltige Polypeptide als Katalysatoren für die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat.** (Arch. Biochem. Biophys. **88**, 361–365, 1960.)

Poly-L-Histidin und Copolymere aus L-Histidin und L-Serin, L-Asparaginsäure, L-Lysin und L-Glutaminsäure wurden synthetisiert und ihr katalytischer Einfluß auf die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat bestimmt. Bei der Berechnung der katalytischen Aktivität je basischem nichtionisiertem Histidinrest ergab sich für sämtliche der untersuchten Polyaminosäuren eine Aktivität von der gleichen Größenordnung, wie sie für L-Histidin bekannt ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ke, B. (Res. and Develop. Dept., Standard Oil Co., Whiting, Ind., USA). **Charakterisierung von Polyolefinen durch thermische Differentialanalyse.** (J. Polymer Sci. **42**, 15–23, 1960.)

Ausgehend von den Arbeiten von *Morita* und *Rice*, welche die Brauchbarkeit der thermischen Differentialanalyse zur Untersuchung komplexer organischer Moleküle nachwiesen, wurden Thermogramme für vier Polyäthylene, ein Polypropylen, eine Reihe von Äthylen-Propylen-Copolymeren und eine physikalische Mischung von Polyäthylen und Polypropylen aufgenommen. Die Maxima dieser Diagramme, (sie sind alle angegeben) ergaben die Schmelzpunkte.

Durch Kalibrierung konnten die Schmelzwärmen und -entropien aus dem Thermogramm hergeleitet werden. Aus dem Thermogramm konnte man auch den Kristallisationsgrad bestimmen. Bei physikalischen Mischungen, bei denen die Schmelzpunkte weit genug auseinander liegen, erhielt man die anteilmäßige Zusammensetzung aus den Komponenten, da die Flächen unter den Kurvenmaxima den anwesenden Stoffmengen proportional sind.

Durch Vergleich der erhaltenen Werte für alle Messungen mit bisher auf anderen Wegen ermittelten stellte es sich heraus, daß die Differentialanalyse eine rasche und sichere Methode zur Charakterisierung von polymeren Materialien ist, sofern man einheitliche Prüfbedingungen einhält.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Kerker, M. und *E. Matijević* (Clarkson College, Potsdam, N. Y., USA). **Die Lichtstreuung der monodispersen Polystyrol-Latices.** (J. Opt. Soc. Amer. **50**, 722–729, 1960.)

Die Lichtstreuungsintensitäten von 4 wäßrigen monodispersen Polystyrol-Latex-Suspensionen (mit Teilchendurchmessern von 1380, 2640, 5110 und 5570 Å) wurden mittels einer *Brice-Phoenix* Lichtstreuungsapparatur bei den Winkeln 45°, 90° und 135° gemessen. Die Polarisationsquotienten und die Dissymmetrie wurden bestimmt und mit den aus der *Mie*-Theorie für den Brechungsindex $m = 1{,}20$ berechneten Funktionen verglichen. Eine Diskrepanz zwischen den beobachteten und gemessenen Werten für die Dissymmetrie wird durch Sekundärstreuung erklärt. Tabellarisch werden die Werte der *Legendre-Polynome* für die Argumente cos 45° und cos 135° sowie die Lichtstreuungsfunktionen für 45°, 90° und 135° und α von 0,2 bis 7,0 und $m = 1{,}20$ angegeben. $\alpha = 2\,\pi\,r/\lambda$, wobei r der Teilchenradius und λ die Wellenlänge im Medium darstellt. Eine Theorie der Sekundärstreuung wurde aufgestellt.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Lagos, A. E. u. *A. J. Kitchener* (Chem. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Diffusion in Polystyrolsulfonsäure-Ionenaustauscherharzen.** (Trans. Faraday Soc. **56**, 1245–1251, 1960.)

Eine Methode zur Herstellung von verzweigten Polystyrolsulfonsäure-Ionenaustauscherharzen in der Form dünner Streifen wurde entwickelt. Dieses Material wurde zur Untersuchung der Selbstdiffusion von Gegenionen und der Diffusion von Nichtelektrolyten in Harzen bei verschiedenen Quellungsgraden mittels radioaktiver Indikatoren verwendet. Der Einfluß der Verzweigung auf die Diffusion ist hauptsächlich durch die Kontrolle des Wassergehaltes der Harze gegeben. Die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Wassergehalt ist für verschiedene diffundierte Substanzen unterschiedlich. Während die durch die Netzstruktur des Harzes bedingte Hinderung ein wesentlicher Faktor ist, sind auch Größe und Hydratation der diffundierenden Arten, sowie der Einfluß des elektrostatischen Feldes der Polyelektrolytketten nicht zu vernachlässigen, weshalb im gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine quantitative Behandlung dieses Systems möglich ist. Die geringere Geschwindigkeit der Diffusion der Silberionen ist hauptsächlich auf den geringen Wassergehalt der Silber-Harze zurückzuführen, Calciumionen zeigen deutliche Immobilisierung. Ein ausgeprägter Siebeffekt auf die Diffusion wurde im Falle von Zucker gefunden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lowry, G. G. (Polymer Res. Labor., Dow Chemical Company, Midland, Mich., USA). **Der Einfluß von Kettenabbrüchen auf den Aufbau von Copolymeren. 1. Mitt.: Grundlegende Theorie für ein Monomer, an dem Kettenabbrüche auftreten.** (J. Polymer Sci. **42**, 463–477, 1960.)

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung von Copolymeren aus zwei Monomeren, von denen eins zu Monomerabspaltungen neigt, die von dem oder

len vorletzten Kettenbausteinen abhängen, von ler Temperatur und der Systemzusammensetzung wird untersucht. Dabei werden mehrere Copolymerisationsmechanismen analysiert.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H. u. *N. Nakajima* (Dept. of Chem. and Chem. Engng., Case Inst. of Technol., Cleveland, O., USA). **Zur Theorie des thermodynamischen Verhaltens von Nichtelektrolyten in Lösungen. 3. Mitt.: Der osmotische Druck in Polymerlösungen.** (J. Polymer Sci. **42**, 327–340, 1960.)

Angaben über den osmotischen Druck verdünnter und konzentrierter Polystyrol- und Polyisobutylenlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden nach der Theorie von *Maron* überprüft. Bei einer gegebenen Temperatur wird das Verhalten eines Polymer/Lösungsmittelsystems durch einen einzigen Wechselwirkungsparameter μ charakterisiert, der nach der Gleichung: $\mu = \mu^0 + \sigma^0 v_2$ vom Volumenbruchteil des Polymeren abhängt. μ^0 und σ^0 sind Konstanten. Bei 2 Systemen wurde die Gültigkeit dieser Beziehung zwischen $v_2 = 0$ und $v_2 = 0{,}90$ nachgewiesen. Mit dieser Beziehung liefert die Theorie von *Maron* Diagramme mit linearer funktioneller Abhängigkeit, selbst bei Systemen, wo die üblichen „π/c gegen c"-Diagramme nicht mehr gradlinig sind. In diesen Diagrammen liefert der Ordinatenabschnitt die Molekulargewichte, die Steigung die Größe $(\mu^0 - \sigma^0)$. Die einzelnen Werte von μ^0 und σ^0 können nur bei höheren Konzentrationen gemessen werden und sind stark abhängig von Änderungen des Lösungsmittels oder der Temperatur, während die Differenz gegen diese Parameter weit weniger empfindlich ist.

Letztere erreicht ziemlich gleichmäßig Werte von 0,5 oder weniger. Ferner wurde gezeigt, daß der Parameter χ der Theorie von *Flory-Huggins* kein explizites Maß für die Wechselwirkungen bildet und infolgedessen seine Abhängigkeit von den Lösungsvariablen nicht unmittelbar den Einfluß dieser Variablen auf die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Lösungsmittel wiedergibt.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Mathieson, A. R. (Univ., Leeds, Großbritannien). **Nephelometrische Fällungstitration des Polystyrols.** (J. Colloid Sci. **15**, 387–401, 1960.)

Nephelometrische Fällungstitrationen wurden mit 7 Fraktionen des Polystyrol in Toluol durchgeführt. Die Molekulargewichte der Fraktionen wurden aus den Lichtstreuungsintensitäten der betreffenden Polystyrollösungen bestimmt. Sie betrugen 39000, 99000, 203000, 225000, 475000, 530000 und 740000. Die Polystyrollösungen in Toluol in Konzentrationen von 0,0003 bis 0,012 g/100 ml wurden durch Methylalkohol gefällt und die Fällung durch Trübungsmessungen mittels einer *Hilger-Spekker*-Apparatur verfolgt. Die Menge des gefällten Polymers (das aus Koazervattropfen von der Größe $< 1\ \mu$ bestand) wurde bei einer bestimmten Trübung durch Zentrifugieren und darauffolgendes Eintrocknen ermittelt. Gleichungen, die a) die Konzentration des gefällten Polymers und die Trübung, b) die Ausgangsfällungskonzentration und das Molekulargewicht und c) die Konzentration des in der Lösung verbleibenden Polymers und die Volumenfraktion des Fällungsmittels in Beziehung bringen, wurden für das untersuchte System abgeleitet. Aus diesen Gleichungen kann die Molekulargewichtsverteilung der polydispersen Polystyrole aus den Trübungen berechnet werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Daten wurde erhalten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Matsuoka, S. (Plastics Labor., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Auflösung der Kristallisation von Polyäthylen durch Druck.** (J. Polymer Sci. **42**, 511–524, 1960.)

Die Kristallisationskinetik einer Polyäthylenschmelze hoher Dichte unter hydrostatischem Druck wurde dilatometrisch untersucht. Die erhaltenen Kristallisationsisothermen konnten nicht durch eine Verschiebung längs der logarithmischen Zeitachse zur Deckung gebracht werden. Ein mathematisches Modell für den Kristallisationsprozeß bei Polymeren, das in sehr guter Übereinstimmung zu den Versuchsergebnissen steht, wurde aus einer Modifizierung der bestehenden Theorie für nichtpolymere Phasenumwandlungen entwickelt.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Miyahara, Y. u. *Y. Masuda* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). **Adiabatische Kompressibilität der Lösungen von Polymeren. 1. Mitt.: Lösungen von Polyvinylacetat.** (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **81**, 692–694, 1960.)

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen wurde in verschiedenen Lösungen von Polyvinylacetat mittels eines Ultraschall-Interferometers bestimmt, ebenso die partielle spezifische Kompressibilität der gelösten Substanz bei unendlicher Verdünnung bei 30°. Die Ergebnisse von K_{20} in CGS-Einheiten sind: 49 in Äthylenchlorid, 43 in Cyclohexanon, 42 in Benzol, 39 in Toluol, 25 in Methyläthylketon, 24 in Aceton und 1 in Methanol. Vergleicht man diese Daten mit den Viskositäten und Wechselwirkungskonstanten, die in der Literatur auftreten, so scheint es, daß die partielle spezifische Kompressibilität eine wertvolle Größe in Bezug auf Größe und Gestalt der Makromolekeln in Lösung bildet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Morawetz, H. (Polymer Res. Inst., Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Charakterisierung der Gegenionenverteilung in Polyelektrolytlösungen durch die Geschwindigkeitskonstanten von Ionenreaktionen.** (J. Polymer Sci. **42**, 125 bis 127, 1960.)

Es wird gezeigt, daß sich aus den Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für Reaktionen von zwei kleinen geladenen Molekülen Parameter entwickeln lassen, die die Gegenionenverteilung in Polyelektrolytlösungen charakterisieren. Tragen die Reaktionspartner Ladungen gleichen Vorzeichens, so ist die Geschwindigkeitskonstante größer als in normalen Puffern, bei Ladungen ungleichen Vorzeichens kleiner.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Naylor, R. E. und *S. W. Lasoski* (Film Dept., E. I. du Pont de Nemours u. Co., Inc., Buffalo, N. Y., USA). **Kernmagnetische Resonanzspektren von einigen fluorhaltigen Polymeren.** (J. Polymer Sci. **44**, 1–7, 1960.)

Die Aufnahmen kernmagnetischer Resonanzspektren von einigen fluorhaltigen Polymeren lassen den Schluß zu, daß die ^{19}F-Resonanzfrequenz von der Elektronegativität der anderen

Substituenten am Kohlenstoffatom in ähnlicher Weise abhängt, wie das schon bei kleinen Molekülen gefunden wurde. Durch spezielle Untersuchungen des Polyvinylidenfluorids konnte gezeigt werden, daß in diesem Produkt eine Kopf-Kopf-Struktur bis zu 10% vorliegt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Nielsen, L. E. (Plastics Res. Labor., Monsanto Chemical Co., Springfield, Mass., USA). **Übergänge in Äthylenpolymeren.** (J. Polymer Sci. **42**, 357–366, 1960.)

Dynamisch-mechanische Messungen an Polyäthylenen und Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren lieferten neue Aufschlüsse über die Umwandlungen bei Polyäthylenpolymerisaten. Die Schmelzpunkte stimmen mit den nach der Theorie von *Flory* zu erwartenden überein. Es wird gezeigt, daß die α-Umwandlung durch das Schmelzen von Kristalliten mit Äthylensequenzen von etwa der mittleren Sequenzlänge verursacht wird. Die β-Umwandlung braucht nicht notwendigerweise durch Verzweigungspunkte hervorgerufen zu werden, da eine Anzahl nicht kristallisierbarer Gruppen β-Umwandlungen bei der gleichen Temperatur erzeugen. Die Entartung der β-Umwandlung zur γ-Umwandlung bedeutet die Zerstörung der Kristallinität.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Noel, R., D. Patterson u. *T. Somcynsky* (Dept. of Chem., Univ., Montreal, Canada). **Polymerkettendimensionen in Lösungsmittelgemischen.** (J. Polymer Sci. **42**, 561–570, 1960.)

Ausgehend von der Thermodynamik von Lösungen mit einer definierten und nicht effektiv unbestimmten Gitterkoordinationszahl z wird eine Erweiterung der Theorie der Dimensionen von Polymerketten von *Schultz-Flory* für Lösungsmittelgemische versucht. Viskositätszahlen wurden für Polyisobutylen in Cyclohexan-Benzollösungen über den ganzen Mischungsbereich gemessen und mit den theoretischen Werten verglichen. Die beste Übereinstimmung wurde für $z \sim 4$ erzielt. Beim Vergleich von Literaturwerten für Polystyrol im gleichen Gemisch ergibt sich $z \sim 3$. Die niedrigen z-Werte können durch eine Verknäuelung der Polymerketten in sich bedingt sein und stimmen gut mit den nach anderen Methoden erhaltenen z-Werten überein.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Novák, J. u. *L. Rosík* (Forsch.-Inst. f. synth. Kautschuk, Gottwaldov, ČSR). **Osmometrische und viskosimetrische Bestimmung des Molekulargewichts eines Butadien-Styrol-Copolymers.** (Coll. Czech-Slov. Chem. Commun. **25**, 1762–1768, 1960.)

Die osmometrische Bestimmung der Partikelgewichte eines Butadien-Styrol-Copolymeren in einem modifizierten Zwei-Membran-Osmometer nach *Hellfritz* wird beschrieben. Die Genauigkeit der Partikelgewichtsbestimmung wurde statistisch ermittelt, ferner die Konstanten K und α in der Beziehung Grenzviskosität/Molekulargewicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ovenall, D. W. (Dept. of Physics, Duke Univ., Durham, N. C., USA). **Ultraschallabbau von Polymeren-Molekülen in Lösungen: Einige Bemerkungen zu neueren Veröffentlichungen.** (J. Polymer Sci. **42**, 1960.)

In einer Besprechung neuerer Arbeiten über den Ultraschallabbau von Polymermolekülen wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung der *Staudinger*-Gleichung zur Berechnung von mittleren Polymerisationsgraden aus der Viskosität bei Polystyrollösungen in Benzol falsche Ergebnisse liefert, da diese Lösungen der *Houwink*-Gleichung gehorchen. Bei der Diskussion einiger Messungen der Abbaugeschwindigkeit mittels Diphenylpicrylhydrazyl als Auffänger für freie Radikale kommt man zu dem Schluß, daß sie mit fast gleicher Genauigkeit durch zwei verschiedene Geschwindigkeitsgleichungen wiedergegeben werden können.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Price, F. P. (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y., USA). **Das Wachstum von Polymereinkristallen.** (J. Polymer Sci. **42**, 49–56, 1960.)

Beim Ausfällen von Polymereinkristallen aus verdünnten Lösungen besitzen alle Kristalle nahezu die gleiche Basisdicke, welche mit steigender Fällungstemperatur zunimmt. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Kristallwachstums die kohärente Keimbildung neuer Kristallschichten auf den umgefalteten Ebenen vorhandener Polymerkristalle ist. Der wesentliche Gesichtspunkt der hier vertretenen Theorie ist der, daß die Wachstumsgeschwindigkeit eines Keimes aus gefalteten Ketten ausgesprochene Vorzugsrichtungen parallel zu den Faltungsebenen hat. Es wird gezeigt, daß im Falle des Polyäthylens bei kontrollierter Unterkühlung alle Kristalle im wesentlichen die gleiche Dicke haben und daß diese Dicke mit steigender Temperatur zunehmen sollte.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

Sieglaff, C. L. und *J. Mazur* (The Dow Chem. Co., Midland, Mich., USA). **Die elektrophoretische Beweglichkeit und die Elektrochemie der Latex-Systeme.** (J. Colloid Sci. **15**, 437–451, 1960.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit der Polystyrol-Latexteilchen (Durchmesser = 1,7 μ) wurde in Anwesenheit von verschiedenen Mengen von Natriumsalz der Caprinsäure und bei verschiedenen Ionenstärken (KCl) gemessen. Die benützte mikroelektrophoretische Apparatur wird beschrieben. Bei niedrigen Seifenkonzentrationen (0,000515 und 0,00515 M) nimmt die elektrophoretische Beweglichkeit mit wachsender Ionenstärke zu, während sich bei einer höheren Seifenkonzentration (0,0257 M) ein umgekehrter Effekt zeigt. Diese Daten wurden durch eine modifizierte *Stern*sche Theorie der Doppelschicht erklärt. Es wird daraus auch geschlossen, daß das elektrophoretische Potential von dem Oberflächenpotential verschieden und die Potentialabnahme in der *Stern*-Schicht von der Ionenstärke der Lösung abhängig ist.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Sinnott, K. M. (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours and Co., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Kernmagnetische Resonanz und Molekularbewegung in Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat und Polyäthylmethacrylat.** (J. Polymer Sci. **42**, 3–13, 1960.)

Die protonmagnetische Resonanz wurde in Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat und Polyäthylmethacrylat zwischen 77° und 400° K untersucht. Durch Vergleich des 2. Momentes der Absorptionslinien mit den für einige in diesen Polymeren mögliche Molekularbewegungen berechneten Werten kam man, in Übereinstimmung mit früheren Messungen der mechanischen und di-

elektrischen Eigenschaften, zu dem Schluß, daß eine Bewegung des Methyls und Äthyls der Estergruppe in den betreffenden Polymeren unterhalb 77° K auftritt und daß eine Bewegung des Methyls der Hauptkette in den Methacrylaten oberhalb von 130° K erfolgt. Als weitere Bestätigung dieses Ergebnisses konnte die Gestalt der in Polymethylmethacrylat beobachteten Absorptionslinie durch Überlagerung der Absorptionslinien von starren und rotierenden Methylgruppen im geeigneten Verhältnis und einer starren Methylgruppe wiedergegeben werden. *H. H. Heins* (Frankfurt a. M.)

Swan, P. R. (Union Carbide Plastics Co., Bound Brook, N. J., USA). **Spezifisches Volumen, Kristallinität und Glasumwandlung bei Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **42**, 525–534, 1960.)

Ein neues Verfahren für die Bestimmung des spezifischen Volumens der amorphen Phase von Polyäthylen wird vorgeschlagen. Man bestimmt die spezifischen Volumina des Gesamtpolymers und der kristallinen Phase bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigt sich, daß das so bestimmte spezifische Volumen der amorphen Phase kleiner ist als das nach der üblichen Methode extrapolierte spezifische Volumen der Flüssigkeit. Diese Beobachtung wird mit dem Einfluß des durch die kristallinen Bereiche ausgeübten Zwanges erklärt. Im speziellen Falle des untersuchten Polyäthylens hoher Dichte stellt sich heraus, daß die Kristallinität bis zu 80°, wo das Schmelzen beginnt, konstant etwa 70% beträgt. Die Glasumwandlung wurde im Laufe der vorliegenden Untersuchung durch eine Zunahme von 15% der Steigung der Kurve: totales spez. Vol. γ gegen Temperatur bei —130° aufgefunden. *H. H. Heins* (Frankfurt a. M.)

Thomas, D. K. u. *A. Charlesby* (Physics Dept., Royal Military Coll. of Sci., Shrivenham, Wilts, Großbritannien). **Viskositätsbeziehungen in Lösungen von Polyäthylenglykolen.** (J. Polymer Sci. **42**, 195–202, 1960.)

Die Viskositätszahlen einer Reihe von Polyäthylenglykolen wurden in Wasser und Toluol gemessen und eine Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskositätszahl aufgestellt. Die erhaltenen Werte für die *Huggins*-Konstante erwiesen sich für Molekulargewichte unter 4000 als wesentlich größer als die für lineare Hochpolymere erwarteten. Der Vergleich der spezifischen Viskositätszahlen mit den Werten der Beziehungen von *Einstein* bzw. *Guth* und *Gold* für kugelförmige Partikel und denen von *Kuhn* und *Simsha* für stäbchenförmige Teilchen konnte einige Anhaltspunkte für die Abhängigkeit der Struktur der Polymeren vom Molekulargewicht geben.

H. H. Heins (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Borovitskaya, N. M. **Messung des dynamischen Moduls von Gummi bei sehr kleinen Amplituden mit Hilfe eines optischen Interferometers.** (Doklady Akad. Nauk SSSR **114**, 923–925, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 272–274, 1960.)

Eine Methode zur Messung sehr kleiner Differenzen des dynamischen Moduls mit Hilfe eines optischen Interferometers wird beschrieben und an gefüllten und ungefüllten Vulkanisaten aus Naturkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk geprüft. Der Modul ist unabhängig von der Verformungsamplitude (1–100 Å), steigt jedoch mit dem Formfaktor (Verhältnis der Querschnittfläche zur Lateraloberfläche) an.

G. Kemme (Hannover)

Boyack, J. R. und *J. C. Giddings* (Univ. of Utah, Dep. of Chem., Salt Lake City, Uh., USA). **Zonen- und Grenzdiffusion bei der Elektrophorese.** (J. Biol. Chem. **235**, 1970–1972, 1960.)

Bei Chromatographie, Elektrophorese und Sedimentation beobachtet man oft eine irreversible Verbreiterung der Zonen bzw. der Grenzen, die größer ist, als daß sie der gewöhnlichen Molekulardiffusion oder Dispersion zugeschrieben werden kann. Die Anwendung einer Theorie der Zonenverbreiterung wird diskutiert, mit deren Hilfe die Größenordnung der Reaktionskonstanten 1. Ordnung für Reaktionen, die für die Verbreiterung der Banden über das Maß der gewöhnlichen Molekulardiffusion hinaus verantwortlich gemacht werden könnten, sich bestimmen läßt.

R. Hähnel (Offenbach a. M.)

Cluff, E. F., E. K. Gladding u. *R. Pariser* (E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Elastomer Chem. Dept., Wilmington, Del., USA). **Neue Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades in Elastomeren.** (J. Polymer Sci. **45**, 341–345, 1960.)

Beschreibung einer Schnellmethode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades in Elastomeren, die auf der Messung des Gleichgewichts-Kompressionsmoduls bei sehr kleiner Verformung an mit einem Lösungsmittel gequollenen Proben beruht. Die Methode wurde an einem Polyäther-Urethan getestet, das mit Schwefel und Beschleuniger vulkanisiert war. Der nach der Kompressionsmethode gemessene Vernetzungsgrad stimmte innerhalb 1–3% mit dem nach der Dehnungsmethode gemessenen überein. Beide Methoden gaben zudem weitgehende Übereinstimmung mit den aus Schwefelgehalt, Molekulargewicht des Polymers und Vernetzungsstruktur berechneten theoretischen Werten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mackay, B. H. u. *J. G. Downes* (C. S. I. R. O. Wool Res. Labors., Div. of Textile Phys., Ryde, N. S. W., Australien). **Kontinuierliche gleichzeitige Messungen der Steifheit und der Gewichtszunahme in einer Faser während eines Sorptionsvorgangs.** (Textile Res. J. **30**, 628–629, 1960.)

Die gleichzeitige Bestimmung der Wasseraufnahme und der Steifheit erfolgt in der Weise, daß die Wasseraufnahme in Form der Massenzunahme ermittelt wird, die man mit Hilfe transversaler Schwingungen nach der sog. Vibroskopmethode ermittelt, während gleichzeitig Torsionsschwingungen erregt werden, mit Hilfe derer man die Steifheit bestimmt. Die transversalen Schwingungen beeinflussen die Torsionsschwingungen nicht. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Meehan, E. J. und *W. H. Beattie* (Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Herstellung der Abdrucke von Silberbromid für die Elektronenmikroskopie.** (J. Colloid Sci. **15**, 183 bis 187, 1960.)

Es ist bekannt, daß die Silberhalogenide im Elektronenstrahl unbeständig sind. Zwei Methoden werden für die Herstellung der Abdrucke von Silberbromidteilchen beschrieben. Als Abdruckstoff können entweder Kohlenstoff oder Kollodium

verwendet werden. Vier elektronenmikroskopische Aufnahmen werden als Beispiele angegeben.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Pučar, Z. (Inst. Ruder Bošković, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien). **Kontinuierliche Elektrophorese und zweidimensionale Elektrochromatographie.** (J. Chromatogr. **4**, 261–318, 1960.)

Übersichtsarbeit über geeignete Apparaturen: a) Apparate mit Filtrierpapiervorhang; b) Apparate mit küvettenförmiger Trennkammer und antikonvektiver Füllung; c) freie kontinuierliche Elektrophorese. Ferner werden der Prozeß in feuchter Kammer (1. horizontale oder elektrophoretische Komponente; 2. vertikale oder chromatographische Komponente; 3. Blockierung der Elektroden durch eine Membran) und die Terminologie behandelt. Als Anwendungsbeispiele für kontinuierliche elektrophoretische Trennungen werden angegeben: Farbstoffgemische, einfache und zusammengesetzte Eiweißstoffe, Aminosäuren und Peptide, sonstige organische Stoffe, anorganische Ionen, radioaktive anorganische Ionen, besondere Anwendungen, ebenso solche für diskontinuierliche oder zweidimensionale elektrochromatographische Trennungen. 152 Literaturstellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sheps, M. C., R. H. Purdy, L. L. Engel u. *J. L. Oncley* (Dept. of preventive Med. and biol. Chem., Harvard Med. School; John Collins Warren Labors. of the Collis P. Huntington Memorial Hosp. of Harvard Univ. at the Massachusetts General Hosp., Boston, Mass., USA). **Analysenverfahren für Gegenstromverteilungs-Daten. 1. Mitt.: Festlegung der Kurve, Bestimmung der Parameter und Fehleranalyse.** (J. Biol. Chem. **235**, 3033–3041, 1960.)

Eine befriedigende statistische Methode für die Analyse der aus Gegenstromverteilungs-Untersuchungen erhaltenen Daten liefert einen objektiven Test für die Anpassung der experimentellen Ergebnisse an die theoretischen Voraussagen für eine reine Verbindung, objektive Bestimmungen für die Verteilungsparameter und deren Standardfehler, sowie ein Mittel zum Vergleich verschiedener Verteilungen. Für Verteilungen, bei denen $\Theta \geq 3$ gilt, erfüllt die Methode zur Anpassung einer polynomischen Kurve an die Logarithmen der beobachteten Konzentrationen die letzten beiden Objekte. Sie erfüllt außerdem das erste Ziel, wenn die Analyse auf das Zentralstück der Verteilung begrenzt wird. In einer Tabelle sind die „Zentrallagen" für diese Zwecke zusammengestellt. Zur Demonstration der Brauchbarkeit dieser Methode dienen die Verteilungen von zwei vorher gereinigten Steroiden. Die Analyse liefert einen deutlichen Test für kleine Unterschiede und macht deshalb die Prüfung des „Meßfehlers" mit großer Sorgfalt zwingend.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sheps, M. C., R. H. Purdy, L. L. Engel u. *J. L. Oncley* (Depts. of preventive Med. and biol. Chem., Harvard Med. School; John Collins Warren Labors. of the Collis P. Huntington Memorial Hosp. of Harvard Univ. at the Massachusetts General Hosp., Boston, Mass., USA.) **Analysenverfahren für Gegenstromverteilungsdaten. 2. Mitt.: Statistische Analyse der radiochemischen Reinheit.** (J. Biol. Chem. **235**, 3042–3048, 1960.)

Beschreibung einer Methode zur Prüfung der radiochemischen Reinheit von Substanzen, die der Gegenstromverteilung unterzogen werden, sowie ihrer Anwendung auf einige experimentelle Verteilungen. Bei geeigneter Modifizierung läßt sich die statistische Analyse anwenden, sowohl, wenn die spezifische Aktivität in einer Anzahl von Röhren bestimmt würde, wie auch, wenn keine direkten Bestimmungen der spezifischen Aktivität vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sisko, A. W. (Standard Oil Co., Whiting, Ind., USA). **Ein Kapillarviskosimeter für nicht-Newtonsche Flüssigkeiten.** (J. Colloid Sci. **15**, 89–96 1960.)

Ein Kapillarviskosimeter mit Kapillaren verschiedener Länge aus rostfreiem Stahl, mit dem die Viskosität der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten in sehr kurzer Zeit gemessen werden kann, wurde konstruiert und beschrieben. Das Schergeschwindigkeitsgebiet reicht von 0,02 bis 40000 sec^{-1}, so daß man mit dem neuen Viskosimeter Messungen ausführen kann über ein Gebiet, für welches früher normalerweise zwei verschiedene Instrumente nötig waren. Die Messungen an einem Schmieröl und Lithium-Seifenfett werden angegeben. Die Daten stimmen mit den Messungen, die mit anderen Apparaten erhalten wurden, vollkommen überein.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

b) Analyse

Epstein, J. A. u. *M. Lewin* (Inst. for Fibres and Forest Prod. Res., Ministry of Comm. and Ind., Jerusalem, Israel). **Die Bestimmung der Carboxylgruppen in Cellulose und oxydierter Cellulose.** (Text. Res. J. **30**, 652–655, 1960.)

Von den 8 geprüften Methoden wurden die Titration nach *Ant-Wuorinen*, die Methylenblau-Methode nach *Davidson* und die Silber-o-Nitrophenol-Methode von *Davidson* und *Nevell* als reproduzierbar befunden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Paleček, E. (Biophysikal. Inst., Tschechosl. Akad. d. Wiss., Brno, ČSR). **Oszillographische Polarographie der Nucleinsäurekomponenten.** (Coll. Czechosl. Chem. Commun. **25**, 2283–2289, 1960.)

Die Nucleinsäuren-Basen Adenin, Guanin, Cytosin, 5-Methylcytosin, Thymin, Uracil und die Purinverbindungen Hypoxanthin, Xanthin und Harnsäure wurden durch oszillographische Wechselstrom-Polarographie in verschiedenen Grundelektrolyten (wäßrigen Lösungen von Schwefelsäure, Kaliumchlorid, Natriumhydroxid und Ammoniumformiat) untersucht. Man fand, daß sämtliche untersuchten Verbindungen bei Verwendung der Quecksilbertropfelektrode Einschnitte auf den $dE/dt = f(E)$-Kurven liefern. Die Bedingungen für die Bestimmung einiger der genannten Basen, ihrer Nucleoside und Nucleotide wurden ermittelt. Die meisten dieser Verbindungen lassen sich nebeneinander in Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6}-molar bestimmen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pereboom, J. W. C. (Government Dairy Station, Leiden, Niederlande). **Analyse von Weichmachern durch Mikro-Adsorptionschromatographie.** (J. Chromatogr. **3**, 323–328, 1960.)

Weichmachergemische lassen sich durch Mikro-Adsorptionschromatographie nach der Methode von *Stahl* (Chem.-Ztg. **82**, 323, 1958) trennen. Die

R_F-Werte von einigen Weichmachern, die sich in den USA zur Anwendung in Lebensmittel-Verpackungen bewährten, wurden in drei verschiedenen Lösungsmittelsystemen bestimmt. Es wurden einige Farbreaktionen angewandt, die mehr oder weniger spezifisch für die verschiedenen Weichmacher sind. Ein Gemisch unbekannter Weichmacher läßt sich durch die R_F-Werte in drei Lösungsmittelsystemen identifizieren und die nach verschiedenen Anfärbemethoden erhaltenen Farben auftrennen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Seefield, E. W. u. *J. W. Robinson* (ESSO Res. Labors., ESSO Standard Div. of Homble Oil and Refining Co., Paton Rouge La., USA). **Bestimmung von Halogenen in Polymeren und anderen Petroleumprodukten durch eine Zwei-Ofen-Verbrennungsmethode.** (Anal. chim. acta **23**, 301–305, 1960.)

Beschreibung einer Schnellmethode zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen mit geringem Halogengehalt. Hierbei wird ein Zweistufen-Ofen verwendet, der die schnelle und kontrollierte Verbrennung der Proben bis zu 20 g ermöglicht. Nach der Verbrennung wird das freie Halogen mittels einer Lösung von NaOH und Hydrazinsulfat gesammelt und elektrometrisch mit Silbernitrat titriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wilson, J. R. u. *M. M. Sandomire* (Western Res. Lab., Albany, Cal., USA). **Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Wolle mit dem Karl-Fischer-Reagens.** (Textile Res. J. **30**, 587–591, 1960.)

Als rasche und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Wolle wird die Benutzung des *Karl-Fischer*-Reagens vorgeschlagen, wobei Formamid für die Extraktion des Wassers benutzt wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Fischer, R. F. (Shell Develop., Co., Emeryville, Cal., USA). **Polyester aus Epoxyden und Anhydriden.** (J. Polymer Sci. **44**, 155–172, 1960.)

Bei der Herstellung linearer Polyester aus Monoanhydriden und terminalen Epoxyden wurden Produkte mit einem Molekulargewicht bis zu 18400 erhalten.

Der Erweichungspunkt dieser Reaktionsprodukte liegt in den meisten Fällen unterhalb 100°. Bei Verwendung von Äthylenoxyd bzw. Cyclohexenoxyd wurden jedoch Polyester mit einem Schmelzpunkt oberhalb 110° gebildet.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Weinstock, L. (Bayonne, N. J., USA). **Eigenschaften zellförmiger Schäume und ihre potentielle Eignung für Bekleidungszwecke.** (U. S. Naval Supply Res. Develop. Facility, Clothing and Text. Div. Rep. Nr. 34, Juni 1959/U. S. - I. D. – PBX 161 260 – GS 8–5, 1960.)

Berichtet wird über Laboratoriumsresultate bei der Untersuchung schaumförmiger Gebilde aus Polyvinylchlorid (mit einem spezifischen Gewicht von 64–400 g/l), Neoprene (mit einem spezifischen Gewicht von 160–480 g/l) und Polyurethan (mit einem spezifischen Gewicht von 32–64 g/l). Die Versuche hatten die Eignung derartiger Materialien für Bekleidungszwecke, insbesondere bei der Marine, im Auge.

Die Ausbildung der Schäume wurde im Fall von Polyvinylchlorid und Neopren mit Hilfe von stickstoffabspaltenden Verbindungen erzielt, im Fall der Polyurethane durch Abspaltung von CO_2 im Gange der Entstehung der Chemikalien.

Im Fall des Neopren störte das hohe spezifische Gewicht bei der Verwendung als wärmeschützende Bekleidung, während das Verhalten bei der Alterung sowie die Beständigkeit gegenüber aliphatischen Lösungsmitteln günstig war.

Bei Polyvinylchlorid ergab sich eine gute Geschmeidigkeit sowie genügend niedriges spezifisches Gewicht. Dagegen ergab sich, daß das Material durch Bewetterung und Hitzeeinwirkung, Druckeinwirkung und aliphatische Lösungsmittel geschädigt wurde.

Polyurethanschaum, der besonders niedriges spezifisches Gewicht aufwies, war sehr schmiegsam, gut beständig gegenüber Hitze, Druck, Einflüssen der Bewetterung und gegenüber aliphatischen Lösungsmitteln. Dagegen erwies sich das Material wegen seiner offenen Struktur mit durchgehenden Poren als verhältnismäßig wasseraufnahmefähig, weshalb es sich weniger zum Schutz gegenüber feuchter Umgebung eignete.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Elastomere

Allen, G., G. Gee u. *B. E. Read* (Manchester, Großbritannien). **Die Spannungsrelaxation bei Elastomeren durch viskoelastische Mechanismen. 1. Mitt.: Naturkautschuk bei hohen Dehnungsgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen.** (Trans. Faraday Soc. **55**, 1651–1659, 1959.)

Es wird ein Relaxometer beschrieben, das es erlaubt, im Bereich von —120° bis —60° Dehnungszeiten von 0,13 bis 10 Sekunden einzustellen. Damit wurden vulkanisierte und unvulkanisierte Mischungen aus Naturkautschuk bei hohen Dehnungsgeschwindigkeiten und niedriger Temperatur untersucht und einerseits der Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit sowie der Temperatur auf die Relaxationskurven, andererseits die Einfriertemperaturen bestimmt. Bei niedrigen Dehnungsgeschwindigkeiten zeigten alle Proben ein lineares viskoelastisches Verhalten. Eine geringe Variation der Kurven wird auf die verschiedenen Vulkanisationssysteme zurückgeführt. Bei hohen Dehnungsgeschwindigkeiten durchschreitet die anfänglich hohe Spannung einen Wendepunkt und fällt dann auf einen bei allen Geschwindigkeiten gleichen Endwert ab. *G. Kemme* (Hannover)

Andrews, E. H. (Brit. Rubber Produc. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Spannungswellen und Bruchflächen.** (J. Appl. Phys. **30**, 740–743, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 275–281, 1960.)

Die Rißflächen gefrorener, inhomogener Gummimischungen (rußgefüllt) wurden untersucht. Sie zeigen eine wellenförmige Oberflächencharakteristik, wie sie infolge der Relaxation des Materials bei Gläsern als sog. *Wallner*-Linien bekannt ist und durch die von der Rißfront ausgehenden Spannungswellen verursacht wird. Das Verhältnis der Geschwindigkeit des Rißwachstums zur Wellengeschwindigkeit ist etwa 1 : 2.

G. Kemme (Hannover)

Dogadkin, B. A., O. N. Beliatskaya, A. B. Dobromyslova u. *M. S. Feldshteĭn* (Lomonosov-Instit. f. Chem. Technol., Moskau, UdSSR). **Die mit N,N-Diäthyl-2-Benzothiazolylsulfenamid beschleunigte Vulkanisation von Buna.** (Vysokomolek. Soed. **1**, 878, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 361 bis 372, 1960.)

Bei Verwendung von N,N-Diäthyl-2-benzothiazolylsulfenamid als Beschleuniger der Schwefelvulkanisation wird die Schwefelaufnahme im Kautschuk durch eine charakteristische S-förmige Kurve mit deutlicher Induktion wiedergegeben. Einen analogen Verlauf mit der Vulkanisationszeit zeigen Modul und Vernetzungsgrad. Die Aktivierungsenergie der Schwefelaufnahme während der Induktionsperiode beträgt 30 kcal/Mol, was der Aktivierungsenergie der unbeschleunigten Schwefelvulkanisation entspricht. In der folgenden Hauptperiode der sulfenamidbeschleunigten Vulkanisation (mittleres und längstes Kurvenstück der Umsatzkurve) hat die Aktivierungsenergie der Schwefelaufnahme etwa dem Wert 14 kcal/Mol. – Die Induktionsperiode nimmt mit zunehmendem Gehalt des Polymers an Alkali ab. Einen ähnlichen Einfluß hat Sauerstoff. In reiner Stickstoffatmosphäre wird eine lange Induktion, unter Sauerstoff wie auch bei Anwesenheit von Cumolhydroperoxyd wird keine Induktion beobachtet. – Das Sulfenamid beschleunigt auch die thermische (schwefelfreie) Vulkanisation des Buna. Dabei entstehen zunächst Mercaptobenzothiazol (MBT) und Diäthylamin, die ihrerseits mit dem Kautschuk reagieren. Die gleichen Verbindungen entstehen während der Induktion der mit Sulfenamid beschleunigten Schwefelvulkanisation. Ihre Bildung bedingt in dem Fall die Induktionsperiode, wie in Vergleichsversuchen gezeigt wird, bei denen MBT und Diäthylamin anstelle des Sulfenamids eingesetzt wurden. Diese Auffassung wird gestützt durch die Kinetik der MBT-Bildung, die ein Maximum durchläuft. – Es wird ein Mechanismus der Vulkanisation und der Beschleunigung durch Sulfenamid vorgeschlagen, der auf der Bildung von Polymerradikalen beruht, die ihrerseits mit dem Schwefel Vernetzungsstrukturen bilden.

G. Kemme (Hannover)

Dogadkin, B. A., M. S. Feldshteĭn u. *E. N. Belyaeva* (Forschungsinst. d. Reifenind., Moskau, UdSSR). **Über die Wirkung binärer Systeme von Vulkanisationsbeschleunigern.** (Vysokomolek.Soed. **1**, 254–264, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 373–383, 1960.)

Bei der gemeinsamen Verwendung zweier Vulkanisationsbeschleuniger findet häufig eine einseitige oder auch gegenseitige Aktivierung der Beschleuniger statt, die mit deren Struktur in Zusammenhang steht. Eine gegenseitige Aktivierung wurde bei Kombination von Disulfiden oder Mercaptanen mit stickstoffhaltigen organischen Basen sowie bei Disulfiden mit Sulfenamiden beobachtet. Bei gemeinsamem Einsatz von Sulfenamiden mit stickstoffhaltigen organischen Basen wird dagegen nur einer der Beschleuniger aktiviert. Eine Sonderstellung nehmen Kombinationen von Tetramethylthiurammonosulfid mit Disulfiden oder Sulfenamiden ein. Bei diesen Systemen ist die Gesamtwirkung additiv aus den Einzelwirkungen zusammengesetzt. - In vielen Fällen findet eine Umsetzung zwischen den Beschleunigern statt (Benzothiazolyldisulfid bildet z. B. mit Diphenylguanidin Mercaptobenzothiazol), woraus Verff. schließen, daß eine vermehrte Bildung freier Radikale die zusätzliche Beschleunigung bedingt. Es wird ein Schema für einen radikalischen Mechanismus der Wechselwirkung zwischen zwei Beschleunigern vorgeschlagen. *G. Kemme* (Hannover)

Dogadkin, B. A. u. *V. A. Shershnev* (Lomonosov-Inst. f. Chem. Technol., Moskau, UdSSR). **Die Reaktion von Tetramethylthiuramdisulfid mit Kautschuk und anderen Verbindungen.** (Vysokomolek. Soed. **1**, 58–67, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 401–411, 1960.)

Bekanntlich entsteht bei der Vulkanisation mit Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) in Anwesenheit von ZnO Zinkdimethyldithiocarbamidat (ZnDC) als hauptsächliches Reaktionsprodukt, während bei Abwesenheit von ZnO wie auch bei Anwesenheit von MgO oder CaO anstelle des ZnO die entstehende Dithiocarbamidsäure in Schwefelkohlenstoff und Dimethylamin zerfällt. Der Vernetzungsgrad ist in letzterem Fall herabgesetzt. Bei Anwesenheit von ZnO (bzw. Zinkstearat) werden außerdem 22–27% des als TMTD eingesetzten Schwefels und Stickstoffs an Kautschuk gebunden. Der am Kautschuk gebundene Schwefel erreicht bald nach Reaktionsbeginn ein Maximum von etwa 30% und sinkt dann endgültig auf den oben angegebenen Wert. Die Bildung von Vernetzungsstellen setzt etwa dann erst ein, wenn der Wert des gebundenen Schwefels sein Maximum erreicht hat. Die Vernetzungsreaktion und die ZnDC-Bildung sind nicht geschwindigkeitsgleich. Versuche mit synthetischen Polyisoprenen, die verschiedene Verhältnisse von 1,4 zu 1,2-Strukturen aufwiesen, zeigten, daß mit einer Abnahme der 1,4-Struktureinheiten im Molekül der Betrag an gebundenem Schwefel ansteigt, gleichzeitig jedoch die Zahl der Vernetzungsstellen abnimmt. – Dithiocarbamidsäure entsteht auch bei der Umsetzung von TMTD mit Geraniol oder Isopropylbenzol. Bei Abwesenheit von Verbindungen mit beweglichem H-Atom entstehen dagegen als thermische Zerfallsprodukte des TMTD: Thiurammonosulfid, Schwefel, Thioharnstoff und Schwefelkohlenstoff. Aufnahmen der Elektronenresonanzspektren zeigten, daß die Reaktion des TMTD mit Kautschuk und kautschukanalogen Modellverbindungen über Radikale abläuft. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen. *G. Kemme* (Hannover)

Feldshteĭn, M. S., I. I. Eĭtingon u. *B. A. Dogadkin* (Forschungsinst. d. Reifenind., Moskau, UdSSR). **Derivate der 2-Mercaptobenzothiazole als Vulkanisationsbeschleuniger.** (Doklady Akad. Nauk SSSR **128**, 736–739, 1959. Vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 357–360, 1960.)

Die vulkanisationsbeschleunigende Wirkung von N,N-Diäthyl-2-benzothiazolylsulfenamid (I), N-Oxydiäthylen-2-benzothiazolylsulfenamid (II), N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid (III), N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid (IV) und N-Phenyl-2-benzothiazolylsulfenamid (V) wurde in Butadien-Styrol-Polymerisation untersucht. Es zeigte sich, daß die beschleunigende Wirkung von den N-Substituenten abhängt und in der Reihenfolge IV – III → I → II zunimmt, während die Induktionsperiode in dieser Folge abnimmt. Bei einem Vergleich der oben aufgeführten Verbindungen mit den entsprechenden N-substituierten Aminomethyl-2-thiobenzothiazolen erwiesen sich die Derivate der letzten Verbindung bei Fortfall der Induktion als wesentlich aktiver als die Sulfenamide. *G. Kemme* (Hannover)

Mullins, L. (Brit. Rubber Prod. Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts-, Großbritannien). **Verstärkung von Kautschuk durch Füllstoffe. Die Weiterreißfestigkeit.** (Proc. Intern. Rubber Conf., Washington, 1959, 389–395. Vgl. Rubber. Chem. Technol. **33**, 315–325, 1960.)

Ungefüllte Vulkanisate aus Styrol-Butadien-Kautschuk zeigen mit zunehmender Reißgeschwindigkeit eine erhöhte Weiterreißfestigkeit. Rußgefüllte Vulkanisate haben dagegen bei den üblichen niedrigen Reißgeschwindigkeiten zunächst eine gegenüber den ungefüllten Proben stark erhöhte Weiterreißfestigkeit, die mit zunehmender Reißgeschwindigkeit abnimmt. Bei Naturkautschuk-Vulkanisaten nimmt die Weiterreißfestigkeit in beiden Fällen (gefüllt und ungefüllt) mit steigender Reißgeschwindigkeit ab, einerseits eine Folge der Kristallisation, andererseits durch den Füllstoff bedingt. Auch das Bild der Rißflächen ist abhängig von der Reißgeschwindigkeit. Bei niedrigen Geschwindigkeiten erhält man rauhe, bei hohen Geschwindigkeiten glatte Rißflächen. – Ein weiterer Zusammenhang wurde zwischen Hysterese und Weiterreißfestigkeit gefunden. Ungefüllte Vulkanisate zeigen bei erhöhter Hysterese eine erhöhte Weiterreißfestigkeit. Zusatz von Füllstoffen erhöht zwar immer die Hysterese, in vielen Fällen aber nicht die Weiterreißfestigkeit. Nur wenn aktive Füllstoffe eingemischt sind, ist auch die Weiterreißfestigkeit erhöht. Der Grund wird darin gesehen, daß in der hochbeanspruchten Zone am Rißende eine rasche Erweichung und Relaxation eintritt, was zu einer Energieverteilung führt und damit eine Erhöhung der für ein Weiterreißen erforderlichen Kraft bedingt. *G. Kemme* (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Algie, J. E. u. *A. R. Haly* (Wool Res. Labors., Div. of Textile Phys., Commonwealth Sci. and Industr. Res. Organization, Ryde, N. S. W. Australien). **Ultraviolettes Licht und Leitfähigkeit in Keratin.** (Textile Res. J. **30**, 627, 1960.)

Bei der Bestrahlung eines Pferdehaares mit ultraviolettem Licht wurde keinerlei Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet, woraus der Schluß gezogen wird, daß entgegen der Annahme von *S. Baxter* (Trans. Faraday Soc. **39**, 207, 1943) kein elektronischer Halbleiter vorliegt, sondern auch im trockenen Zustand nur Protonenleitfähigkeit in Frage kommt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Arthur, J. C. jr. u. *R. J. Demint* (Southern Reg. Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Eigenschaften von Baumwolle, die mittels Bestrahlung polymerisiertes Acrylnitril enthält.** (Text. Res. J. **30**, 505 bis 509, 1960.)

Baumwolle wurde mit einer Lösung von Acrylnitril in wäßrigem Zinkchlorid getränkt und mit Gammastrahlung aus ^{60}Co behandelt. Die beste Wirksamkeit zeigte eine Dosis von 0,8 Megaröntgen. Es wurden bis 26% Polyacrylnitril fest in die Faser eingelagert, wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen hervorgeht. Die Reißlast nahm durch die Behandlung nur unbedeutend ab, die Bruchdehnung nahm zu; die Steifheit verminderte sich. Säure- und Hitzebeständigkeit waren im wesentlichen unverändert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bendit, E. G. (C. S. I. R. O. Wool Res. Labors., Div. of Textile Phys., Ryde, N. S. W., Australien). **Eine quantitative Untersuchung der α-β-Umwandlung in Wollkeratin mittels Röntgenstreuung.** (Textile Res. J. **30**, 547–555, 1960.)

Die α-β-Umwandlung läuft symbat mit der Dehnung der Faser. Die Umwandlung verläuft bei niedrigem Wassergehalt rascher als bei hohem Wassergehalt. Eine Erhöhung der Temperatur von 20 auf 50° hat auf die Geschwindigkeit der Umwandlung keinen Einfluß. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Blackburn, S. (Wool Ind. Res. Assoc., Torridon, Leeds, Großbritannien). **Die Umsetzung zwischen Bromwasser und Wollkeratin.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 297–T 298, 1960.)

Es wird gezeigt, daß nach der Behandlung von Wollkeratin mit Bromwasser ein geringer Anteil an Peptiden in Lösung geht und deren Aminosäurezusammensetzung etwa derjenigen von Gammakeratose entspricht; es wird kein Tyrosin gefunden, jedoch wahrscheinlich Dibromtyrosin.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bobeth, W., W. Kittelmann u. *M. Lischka* (Inst. f. Textiltechn., T. H., Dresden). **Vergleich verschiedener Prüfverfahren zur Ermittlung der Reife von Baumwollfasern.** (Faserforschg. u. Textiltechn. **11**, 268–276, 1960.)

Miteinander verglichen werden die Methoden, welche sich des Micronaire-Werts, des Cotton-Graders und des Rot-Grün-Testes bedienen. Die Micronaire-Methode ergibt sich als die für die Industrie am meisten geeignete.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Dominik, M. (Dt. Wollforsch.-Inst. d. T. H. Aachen). **Über das Chlorieren von Wolle.** (Melliand Textilber. **41**, 875–879, 1960.)

Um übersichtliche Ergebnisse zu erzielen, wird nur mit Hypochlorit allein bei verschiedenen p_H-Werten und verschiedenen Aktivchlormengen gearbeitet. Um gute Anti-Filzeffekte bei noch tragbarer Schädigung der Textilien zu erhalten, wird die Verwendung von 3–4% Aktivchlor bei einem p_H von 8 empfohlen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Howitt, F. O. (Wool Industries Res. Assoc., Großbritannien). **Die Eigenschaften textiler Materialien. 11. Mitt.: Chemischer Angriff auf Textilfasern. II. Teil: Proteinfasern: (C) Regenerierte Proteine.** (J. Text. Inst. Pr. **51**, P 321–P 325, 1960.)

Es werden Betrachtungen angestellt über die Zusammenhänge zwischen der Eignung künstlicher und tierischer Eiweiße für die Verarbeitung zu technischen Spinnlösungen, den textilmechanischen Eigenschaften der zugehörigen Faserarten und der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Eiweißarten, besonders dem Gehalt an den verschiedenen Aminosäuren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Koenig, N. H. u. *R. A. O'Connell* (Western Reg. Res. Lab., Albany, Cal., USA). **Einwirkung von Dimethylsulfoxyd auf Wolle.** (Text. Res. J. **30**, 712–714, 1960.)

Dimethylsulfoxyd bewirkt eine mit der Behandlungsdauer und der Temperatur zunehmende Schrumpfung der Wolle (Superkontraktion), die bei besonders lange fortgesetzter Behandlung von einem beträchtlichen Verlust der textilmechani-

schen Eigenschaften sowie der Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien begleitet wird.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lockart, L. W., u. *B. F. Short* (C. S. I. R. O., Sheep Biol. Labor., Prospect, New South Wales, Australien). **Die Größe der Cortexzellen in Wollfasern.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 295–T 297, 1960.)

Die mittlere Länge von Cortexzellen aus Southdown-Wollfasern beträgt 89 μ, diejenige von Crossbred-Wollfasern 98 μ, die von Medium-Merino-Wolle 101 μ und diejenige von superfeinen Merino-Wollfasern 98 μ. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Lund, G. V. u. *J. Wharton* (Courtaulds [Alabama] Inc., Mobile, Ala., USA). **SM 27, eine Cellulose-Kunstfaser mit hohem Modul.** (Text. Res. J. **30**, 692–697, 1960.)

Die Fasern SM 27/SC 28 ähneln in vieler Hinsicht der japanischen *Toramomen*-Faser. Ihr Elastizitätsmodul ist sowohl im trockenen wie im nassen Zustand besonders hoch; sie sind gegen eine Behandlung mit Natronlauge weitgehend beständig, selbst wenn Mercerisierlaugen benutzt werden; bei geeigneter Vorbehandlung ergeben sie neben anderen günstigen Eigenschaften eine besonders gute Knitterbeständigkeit im trockenen und im nassen Zustand.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mehta, P. C. und *R. D. Mehta* (The Ahmedabad Textile Ind. Res. Assoc., Ahmedabad, Indien). **Reaktion von Dimethylolharnstoff mit Baumwolle.** (Textile Res. J. **30**, 524–532, 1960.)

Verwendet man für die Harzbildung starke Katalysatoren wie organische Säuren und Ammoniumsalze, so erhält man im Gegensatz zu den Angaben von *Steele* und *Giddings* stark vernetzte Harze und besonders gute Waschbeständigkeit der Präparationen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Mehta, P. C. u. *J. R. Mody* (The Ahmedabad Textile Res. Assoc., Ahmedabad, Indien). **Reaktion von Dimethylol-Äthylenharnstoff mit Baumwolle.** (Textile Res. J. **30**, 532–539, 1960.)

p_H-Schwankungen zwischen 2 und 5 in der Harzpräparation haben praktisch keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Gewebe, dagegen liefern alkalische Katalysatoren schlechte Resultate. Es wird eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Methylolformaldehyd vorgeschlagen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mitchell, T. W. u. *M. Feughelman*, (C. S. I. R. O. Wool Res. Labors., Div. of Text. Phys., Ryde, N. S. W., Australien). **Die Torsionseigenschaften von Wolle-Einzelfasern. 1. Mitt.: Zusammenhänge zwischen Drehkraft und Drehung und die Torsionsrelaxation in feuchten und trockenen Fasern.** (Text. Res. J. **30**, 662–667, 1960.)

Es wird ein Gerät beschrieben, welches den Zusammenhang zwischen aufgewendeter Kraft und Faserdrehung zu messen gestattet. Dabei wird ein hyperbolischer Zusammenhang gefunden, der bei Auftragung der reziproken Werte von Kraft und Drehung übereinander eine Gerade ergibt. Auch die Relaxationserscheinungen können dabei untersucht werden. Das untersuchte Material war Wolle; eine mit den Meßergebnissen übereinstimmende Modellvorstellung nimmt an, daß mittels Wasserstoffbrücken vernetzte Makromoleküle vorliegen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Porter, B. R., V. W. Tripp, I. V. de Gruy u. *M. L. Rollins* (Southern Reg. Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Einfluß von Bestrahlungen mit γ-Strahlen, schnellen Elektronen und thermischen Neutronen auf die Fibrillenstruktur von Baumwollfasern.** (Textile Res. J. **30**, 510–520, 1960.)

Während Baumwollfasern, die mit mäßigen Dosen von γ-Strahlen oder schnellen Elektronen behandelt waren, in Cuënlösungen bei mikroskopischer Betrachtung sich anders verhielten als unbehandelte, trat dies bei Bestrahlung mit thermischen Neutronen erst bei höchsten Dosen ein. In allen Fällen ließ sich die Bestrahlung mit Nilblausulfat nachweisen. Bei intensiver Gammastrahlenbehandlung sowie intensiver Behandlung mit schnellen Neutronen und anschließender mechanischer Behandlung ließen sich unter dem Elektronenmikroskop Spaltstücke erkennen, bei extrem intensiver γ-Strahlenbehandlung traten schließlich neue Strukturen auf.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schöberl, A. u. *D. Wagner* (Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochsch., Hannover). **Polymerisationen innerhalb von Wollfasern.** (Melliand Textilber. **41**, 984–988, 1960.)

In Wollfasern eingelagertes Polyacrylnitril bzw. eingelagerter Polymethacrylsäuremethylester (die Einpolymerisierung in die Faser ist bei Verwendung geeigneter Katalysatoren möglich) wird nachträglich aus der Faser isoliert, indem man entweder das Fasereiweiß durch Hydrolyse entfernt oder die Polymeren mit organischen Lösungsmitteln auszieht. In reduzierte Wolle mit S—S-Brücken, die größtenteils gesprengt sind, können Vinylmonomere nicht einpolymerisiert werden.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sprague, B. S. (Summit Res. Labors., Celanese Co. of Amer., Summit, N. J., USA). **Struktur und Eigenschaften von Arnel 60 – einer neuen Cellulosetriacetat-Stapelfaser.** (Text. Res. J. **30**, 697–704, 1960.)

Die neue Triacetatfaser *Arnel 60* besitzt eine Reißfestigkeit von 2 g/denier bei etwa 25% Bruchdehnung und Einzelfasertitern bis zu 1,5 denier herunter.

Auch andere textilmechanische Eigenschaften als die Reißfestigkeit sind gegenüber gewöhnlichem *Arnel* verbessert. Der Verfasser erklärt das damit, daß die Kristallitbrücken bei *Arnel 60* eine gleichmäßigere Länge als bei gewöhnlichem *Arnel* besitzen. *Arnel 60* verhält sich hinsichtlich Fixierbarkeit, Bügelbeständigkeit, Maßhaltigkeit und Anfärbbarkeit wie gewöhnliches *Arnel*. Seine rauhere Oberfläche verleiht ihm ein halbmattes Aussehen und besonders gutes Haftvermögen bei der Verarbeitung. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Warwicker, J. O. (Cotton Ind. Res. Assoc., Shirley Inst., Didsbury, Manchester, Großbritannien). **Eine Röntgenuntersuchung der Wasseraufnahme des Seidenfibroins von Bombyx Mori.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 289–T 292, 1960.)

Aus den Untersuchungsergebnissen wird der Schluß gezogen, daß Wasser in die kristallinen Bereiche des Seidenfibroins nicht eindringt.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Watt, I. C. u. *R. H. Kennett* (C. S. I. R. O. Wool Res. Labs., Div. of Textile Phys., Ryde, N. S. W., Australien). **Änderungen im Gleichgewichtsgewicht von Wolle bei absoluter Trockenheit.** (Text. Res. J. **30**, 489–494, 1960.)

Setzt man Wolle mittleren relativen Luftfeuchtigkeiten aus, so haben diese einen größeren Einfluß auf das Endgewicht nach Desorption im Vakuum als hohe oder niedrige Feuchtigkeitsgehalte. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Watt, I. C. (C. S. I. R. O. Wool Res. Labors., Div. of Text. Phys., Ryde, N. S. W., Australien). **Kinetische Studien am System Wolle/Wasser. 2. Mitt.: Der Mechanismus der zweistufigen Absorption.** (Text. Res. J. **30**, 644–651, 1960.)

Für die Untersuchungen wurde die *McBain-Baker*sche Sorptionswaage benutzt.

Die Wasseraufnahme ist von der Vorgeschichte abhängig. Bei niedrigen Konzentrationszunahmen verläuft die Wasseraufnahme in zwei Stufen, einer ersten, die dem *Fick*schen Diffusionsgesetz gehorcht (wobei Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie konzentrationsabhängig sind), und einer zweiten, langsamer verlaufenden, für welche eine irreversible Umlagerung innerhalb der Faser angenommen wird. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Dunell, B. A., A. A. Joanes und *R. T. B. Rye* (Univ. of British Columbia, Vancouver, Canada). **Viscoelastisches Verhalten der 6-6-Einzelfäden des Nylons bei Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur.** (J. Colloid Sci. **15**, 193–204, 1960.)

Die Spannungsrelaxation und die erzwungenen Längsschwingungen der Einzelfäden des 6-6-Nylons im Temperaturintervall von + 10 bis —100° wurden bestimmt. Der erhaltene dynamische Verlustmodul zeigte ziemlich starke Streuung und ließ sich nicht befriedigend erklären. Der dynamische Dehnungsmodul und der Spannungsrelaxationsmodul ergaben jedoch zusammengesetzte Kurven, wenn das Zeit/Temperatur-Überlagerungsprinzip angewandt wurde. Die Reduktionsfaktoren für den dynamischen Modul und den Spannungsrelaxationsmodul waren ähnlich, so daß sie als einzelne Funktion der Temperatur dargestellt werden konnten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Wells, R. D. (Air Red. Chem. Co., A Div. of Air Red. Co., Inc., New York 17, N. Y., USA). u. *H. M. Morgan* (Fabric Res. Labors., Inc., Dedham, Mass., USA). **Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Polyvinylalkoholfasern.** (Text. Res. J. **30**, 668 bis 674, 1960.)

Abgesehen von sog. „löslichen" Polyvinylalkoholfasern, die als Bindemittel für Faservliese dienen können, werden hauptsächlich die naßgesponnene Vinal 5 F-Faser und die mit Weichmacherzusatz aus dem Schmelzfluß gesponnene Vinal FO-Faser besprochen. Erstere hat eine Kern-Mantel-Struktur, kann ohne apparative Änderung wie Baumwolle verarbeitet werden und erreicht hinsichtlich der Scheuerbeständigkeit etwa die Polyesterfasern. Bei Anwesenheit von Wasser zeigt sie bei hohen Temperaturen eine gewisse Plastizität, die beim Färben bei hohen Temperaturen, bei der Sterilisation mittels Wasserdampf und bei der Vulkanisierung zu berücksichtigen ist. Ihre Bewetterungsbeständigkeit ist gut und erreicht etwa die von lichtgeschützten Polyamidfäden.

Das quasi-schmelzgesponnene Vinal FO wird ohne Formalisierung hergestellt, heiß verstreckt und getempert. Selbst die Faser aus ataktischem Rohstoff hat einen hohen kristallinen Anteil. Bei Verwendung von Polyvinyltrifluoracetat als Ausgangsmaterial bzw. ähnlicher halogenierter Rohstoffe wird eine besondere Beständigkeit gegenüber heißem Wasser erzielt, als deren Ursache syndiotaktischer Aufbau vermutet wird. Der fast lineare Verlauf des Kraft/Dehnung-Diagramms, der geringe Einfluß erhöhter Temperaturen auf die Reißfestigkeit und die besondere Gummifreudigkeit lassen eine gute Eignung für Reifencord voraussehen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Berni, R. J., R. R. Benerito u. *F. J. Philips* (Southern Reg. Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Die Beständigkeit der Ölabweisung von Baumwollgeweben, die mit Fluor-haltigen Chemikalien behandelt worden sind.** (Textile Res. J. **30**, 576–586, 1960.)

Geprüft wird sowohl die ölabweisende Wirkung von fluorhaltigen Präparationen, die auf die Baumwollfasern aufgebracht werden, wie auch die Wirkung der Erzeugung von Derivaten der Cellulose, welche Fluor enthalten. Studiert wird die Wetterbeständigkeit, die Beständigkeit gegenüber Waschprozessen und die Verrottungsbeständigkeit.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Schiffner, R. u. *G. Lange* (Dt. Akad. Wissensch., Inst. f. Faser-Forsch., Teltow-Seehof). **Beiträge zur Flammfest-Ausrüstung von Cellulosetextilien. 3. Mitt.: Untersuchungen über die Reaktion von Chlormethylphosphonsäure - Harnstoff - Gemischen mit Cellulose.** (Faserforschg. u. Textiltechnik **11**, 276–283, 1960.)

Es werden die Produkte untersucht, die sich bei gemeinsamem Erhitzen von Chlormethylphosphonsäure und Harnstoff bei Temperaturen von 130° und höher bilden, ferner die Umsetzungen der genannten Chemikalien mit der Cellulose, wobei die Ammoniumsalze der sauren Chlormethylphosphonsäureester der Cellulose und des Aminomethylphosphonsäureesters der Cellulose in bestimmten Mengenverhältnissen gebildet werden. Untersucht werden ferner Veränderungen, welche die genannten Verbindungen bei Behandlung mit heißem dest. Wasser bzw. mit heißen wäßrigen Calciumchloridlösungen erleiden. Die nach derartigen Behandlungen festgestellten Stickstoffgehalte der Gewebe sind um einen Beitrag zu korrigieren, der durch die Einwirkung des Harnstoffs allein auf Cellulosegewebe zustande kommt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Weber, R. (Zürich, Schweiz). **Moderne Merzerisierverfahren.** (Melliand Textilber. **41**, 868–870, 1960.)

Besprochen werden die Vorteile der kettenlosen Merzerisierung mit neuzeitlichen Maschinen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wedell, H. (Wiss. Lab. d. *Böhme* Fettchemie GmbH., Düsseldorf). **Über das Verhalten homologer Reihen grenzflächenaktiver Verbindungen in der Chemischreinigung. 2. Mitt.: Schmutztragevermögen und Vergrauung.** (Melliand Textilber. **41**, 845–848, 1960.)

Untersucht wurde die Wirkung einer Reihe grenzflächenaktiver Substanzen bei Chemischreinigung mittels Tetrachloräthylen. Maximale Aufhellung der Gewebe bzw. geringste Vergrauung ergibt sich, wenn die verwendeten Alkylbenzolsulfonate und Bernsteinsäuredialkylestersulfonate 16–18 Kohlenstoffatome im Amin enthalten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

15. Metallforschung

Heumann, T. u. *K. Forch* (Inst. f. Metallforschg. d. Univ. Münster). **Die Ausbreitung von Quecksilber auf Edelmetallen.** (Metall **14**, 691–694, 1960.)

Auf Edelmetalloberflächen wird eine Ausbreitung (Spreitung) von Quecksilber beobachtet, wenn das betreffende Metall mit einer oxidischen oder sulfidischen Deckschicht behaftet ist. Dabei wird die Deckschicht von Quecksilber unterwandert. Auf deckschichtfreien Oberflächen erfolgt keine Hg-Ausbreitung. Dieses stimmt mit Ergebnissen entsprechender Versuche an Blei und Zinn überein. Dieses Phänomen beruht auf einem Kapillarvorgang. Als kapillarer Zwischenraum wirkt die Grenzfläche Metall-Deckschicht. Der Geschwindigkeitsverlauf der senkrecht nach oben gerichteten Spreitung kann durch eine Gleichung wiedergegeben werden, die für das Aufsteigen von Flüssigkeiten in Glaskapillaren entwickelt wurde. Die Ausbreitung in waagrechter Richtung erfolgt nach einem parabolischen Zeitgesetz. Untersucht wurden: Silber, Gold, Goldlegierungen und Platin. An Silber tritt infolge freiwilliger Deckschichtbildung (Ag_2S, Ag_2O) die Hg-Ausbreitung deutlich in Erscheinung, an reinem Gold jedoch erst nach Einwirkung z. B. von Bromdampf.

F. Peters (Hagen/W.)

Kaesche, H. (Bundesanst. f. Materialprüfg., Berlin-Dahlem). **Untersuchungen über die Filigrankorrosion lackierter Stahlbleche.** (Werkst. u. Korros. **10**, 668–681, 1959.)

Die Filigrankorrosion tritt bevorzugt auf lackierten Stahlblechen auf. Nach den Untersuchungen über deren Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit, Lackdicke, verunreinigenden Salzpartikelchen und Blechvorbehandlung wird vermutet, daß die die Korrosion auslösenden Elektrolyttropfen bezüglich ihrer Salzkonzentration im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre stehen und daß die V-förmige Phasengrenze, aus dem ständig aufwachsenden Rost gebildet, nur eine für O_2 durchlässige Membran darstellt. Diese Membran ist der Ort der Oxydation von 2–3-wertigem Eisen und wird als V-Form durch Bedingungen stabilisiert, die sich aus der Umsatzbilanz der Reaktion im Tropfen und der Oberflächenspannung zwischen Tropfen und Lackhaut ergeben. *F. Peters* (Hagen/W.)

Kolorz, A. (Inst. f. Gießereitechn., Düsseldorf). **Die Behandlung von Gußeisenschmelzen mit Ultraschall.** (Gießerei **47**, 447–451, 1960.)

Mit einem magnetostriktiven Koppelschwinger wurden Gußeisenschmelzen verschiedener chemischer Zusammensetzung vor dem Vergießen verschieden lange beschallt. Nicht behandelte Schmelzen wurden zum Vergleich herangezogen. Die Werte für Zugfestigkeit, Brinellhärte und Biegefestigkeit der beiden Probegruppen ließen keinen Unterschied erkennen. Die mittleren Anteile und Größen der verschiedenen Graphitarten bewegten sich in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung.

Die Ultraschallbehandlung einer erstarrenden Schmelze brachte gegenüber der unbehandelten in einem nur einmal ausgeführten Versuch nur einen schwachen Festigkeitsanstieg.

F. Peters (Hagen/W.)

Lihl, F. u. *H. Mayer* (Inst. f. Angew. Phys. u. f. chem. Technolog. anorg. Stoffe der TH Wien). **Untersuchungen über die Eindringtiefe der Verformung bei der Herstellung metallographischer Schliffe.** (Z. Metallkde. **51**, 186–190, 1960.)

Es wird versucht, die bei der Herstellung metallographischer Schliffe entstehenden Verformungen quantitativ zu erfassen. Untersucht wurden weicher Stahl und Kupfer. Festgestellt wurde, daß naß geschliffene Proben eine größere Verformungstiefe haben als trocken geschliffene. Mit Trockenerde polierte Proben haben auch nach dem Ätzen eine beträchtlich verformte Oberflächenschicht. Diese Schicht wird jedoch durch elektrolytisches Polieren abgetragen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Seeger, A. u. *H. Träuble* (Max-Planck-Inst. f. Metallforschg. u. Inst. f. theor. u. angew. Phys. d. TH Stuttgart). **Die plastische Verformung von Zinkeinkristallen.** (Z. Metallkde. **51**, 435–456, 1960.)

An Hand von Verfestigungskurven und von licht- und elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen werden die plastischen Eigenschaften von Zinkeinkristallen im Temperaturbereich zwischen —195° und +60° experimentell untersucht. Das ziemlich verwickelte Erscheinungsbild wird mit Hilfe der Versetzungstheorie theoretisch gedeutet. *F. Peters* (Hagen/W)

Wiegand, H. u. *K. H. Kloos* (Inst. f. Werkstoffkde. u. Staatl. Materialprüfungsanst., Darmstadt). **Oberflächenvorgänge bei der Kaltumformung.** (Industrie-Anzeiger **82**, 52–58, 1960.)

Zur Beherrschung des Reibungsverhaltens von Isoliergleitschichten ist die genaue Kenntnis der Oberflächenvorgänge notwendig. Seitens der Schmiertechnik können mit den bisherigen Prüfmethoden Aussagen über die zweckmäßige Auswahl von Gleitmitteln nur in beschränktem Umfange gemacht werden. Zuverlässige Ergebnisse können nur mit solchen Prüfgeräten erhalten werden, die neben der Erzielung hoher Plastifizierungs-Flächenpressungen eine gewisse Oberflächenvergrößerung bewirken. Hierdurch verschlechtern sich die Schmierungsbedingungen infolge fortschreitender Verdünnung der Zwischenschichten.

Aus der Erkenntnis der Oberflächenvorgänge bei hydrodynamischer Grenz- und Mischschmierung lassen sich verschiedene Eigenschaften von Gleitschichten ableiten.

Mit einer Streifenzieheinrichtung wurden die Veränderungen der mikrogeometrischen Oberflächenstruktur bei mehreren charakteristischen Gleitmitteln in Abhängigkeit von der Flächenpressung nachgewiesen. Nachgewiesen wurden auch durch Messungen des Oberflächenprofils die unter Mischreibungsbedingungen vorliegenden Spalträume, in denen die Gleitmittel hohen hydrostatischen Druckkräften ausgesetzt sind.

F. Peters (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Handbuch der Histochemie

in sieben Bänden

Unter Mitarbeit zahlreicher Fachgelehrter
herausgegeben von Walther Graumann, Göttingen
und Karlheinz Neumann, Köln

Band I:

Allgemeine Methodik

1. Teil. Mit 245 teilweise farbigen Abbildungen, XVII, 697 Seiten, Gr.-8°, 1958,
in Leinen gebunden DM 128,—
Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 115,—

Band III:

Nucleoproteide

2. Teil. Mit 119 teilweise farbigen Abbildungen und 14 Tabellen, XII, 324 Seiten,
Gr.-8°, 1959, in Leinen gebunden DM 75,—
Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 68,—

Band VII:

Enzyme

1. Teil. Mit 8 teilweise farbigen Abbildungen und 4 Tabellen, VIII, 229 Seiten, Gr.-8°,
1960, in Leinen gebunden DM 65,—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 58,—
Dieser Band erscheint in einer deutschen und einer englischen Ausgabe

Das „Handbuch der Histochemie" hat die Aufgabe, die von zahlreichen Forschern aus fast allen Ländern der Erde erarbeiteten Resultate zusammenzustellen und in übersichtlicher Form darzubieten.
Der zuletzt erschienene Band VII/1: Enzyme bringt einen Überblick über alle bis 1956 verfügbaren Methoden, die Aktivität der Enzyme deutlich zu machen. Zunächst wird die allgemeine Charakteristik der Enzyme dargestellt und die Bedingungen, die nötig sind, um ihre Aktivität *in situ* zu zeigen. Daran schließt sich eine systematische Betrachtung der Enzyme und der histochemischen Methoden, diese sichtbar zu machen, an.
In den folgenden Teilen 2—4 wird eine Übersicht über die Anwendung solcher Methoden auf biologische Objekte von den Protozoen bis zu erkrankten menschlichen Organen gegeben.

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder
Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany